

517,971

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



13 DEC 2004



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/106541 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 3/12
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/07646
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 17 日 (17.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-176485 2002 年 6 月 17 日 (17.06.2002) JP
特願2002-223889 2002 年 7 月 31 日 (31.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市東山区 一橋野本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川上 寿人 (KAWAKAMI, Kazuhito) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市東山区 一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 野田 英利 (NODA, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市東山区 一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 金生 敏彦 (KINSHO, Toshihiko) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市東山区 一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 畑中 勝行 (HATANAKA, Masayuki) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市東山区 一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 古谷 信也 (FURUTANI, Shinya); 〒530-0003 大阪府 大阪市北区 堂島二丁目 1 番 2 7 号 古谷内外特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN PARTICLE AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 樹脂粒子及びその製造方法

(57) Abstract: A method for preparing a resin particle of a great surface area having a shape factor (SF-1) of 110 to 800, which comprises a step of applying a shearing force to an aqueous dispersion having 300 to 100,000 mPa·s formed by adding a thickener to a raw aqueous dispersion containing resin particles to increase the viscosity thereof, and a subsequent step of decreasing the viscosity of the resulting aqueous dispersion to 200 mPa·s or less, optionally through the addition of a viscosity reducing agent. Resin particles prepared by the method can be suitably used as an additive for a paint, an additive for a coating material, a powder coating material, an additive for a cosmetic, a resin for slush molding, a spacer for manufacturing electronic parts, standard particles for an electronically measuring instrument, a toner for electrophotography, a toner for electrostatic recording, a toner for electrostatic printing and a hot melt adhesive.

(57) 要約: 樹脂粒子を含有する水性分散体に増粘剤が添加されて増粘した 300~100000 mPa·s の水性分散体に剪断力を加える工程と、該工程の後に、必要により減粘剤を添加して、水性分散体を 200 mPa·s 以下に減粘させる工程とを有する、形状係数 (SF-1) が 110~800 である表面積が大きい樹脂粒子の製造方法。該樹脂粒子は塗料用添加剤、コーティング剤用添加剤、粉体塗料、化粧品用添加剤、スラッシュ成形用樹脂、電子部品製造用スペーサー、電子測定機器の標準粒子、電子写真トナー、静電記録トナー、静電印刷トナー、またはホットメルト接着剤用途に使用される。

WO 03/106541 A1

明 細 書

樹脂粒子及びその製造方法

5 技術分野

本発明は樹脂粒子及びその製造方法に関する。更に詳しくは、塗料用及びコーティング剤用の添加剤、粉体塗料、化粧品用添加剤、スラッシュ成形用樹脂、液晶ディスプレイ等の電子部品製造用スパーサー、電子測定機器の標準粒子、電子写真、静電記録及び静電印刷等に用いられるトナー、ホットメルト接着剤、並びにその他成形材料等に有用な樹脂粒子、並びにその製造方法に関する。

背景技術

- 15 従来より、予め溶剤に樹脂を溶解させた樹脂溶液を界面活性剤又は水溶性ポリマー等の分散（助）剤の存在下で水性媒体中に分散させ、これを加熱又は減圧等によって溶剤を除去して製造される樹脂粒子が知られている（溶液樹脂懸濁法、例えば、特開平9-34167号公報参照）。
- 20 しかし、溶液樹脂懸濁法で得られる樹脂粒子の形状は一般に真球状となり、流動性が高くなりすぎたり、表面積が小さくなるという欠点がある。このため例えば、上記樹脂粒子を塗料用添加剤として用いた場合、塗料の動粘度が低くなり、塗装性が劣るという欠点がある。また、トナーとして用いた
- 25 場合は、クリーニングブレードでのクリーニング性が不良になるという問題が生じる。

従って、本発明は、非真球状である（例えば紡錘形状又は棒状等）樹脂粒子及びその製造方法を提供することを目的とする。

5 発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、樹脂粒子（A）を含有する水性分散体（I）に増粘剤（V）が添加されて増粘した水性分散体（I）に剪断力を加える工程と、該工程の後に、必要により減粘剤（E）を添加して、水性分散体を減粘させる工程とを含むことを特徴とする樹脂粒子の製造方法、並びに本製造方法により得られる樹脂粒子（B）である。

15 発明を実施するための最良の形態

重付加反応及び硬化反応には、公知の触媒等が使用できる。

本発明に用いる樹脂粒子（A）は、樹脂（a）からなる。

樹脂（a）としては、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であってもよいが、例えばビニル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート及びこれらの混合物等が使用できる。これらのうち、均一微細球状の樹脂粒子が得られやすいという観点等から、ビニル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリエステル及びこれらの混合物が好ましく、更に好ましくはビニル樹脂、ポリウレタン、

ポリエステル及びこれらの混合物、特に好ましくビニル樹脂、
ポリエステル及びこれらの混合物である。

樹脂 (a) のうち、好ましい樹脂、すなわち、ビニル樹脂、
ポリウレタン、エポキシ樹脂及びポリエステルについて説明
5 するが、他の樹脂についても同様にして使用できる。

ビニル樹脂は、ビニルモノマーを単独重合又は共重合した
ポリマーである。

重合には、公知の重合触媒等が使用できる。

ビニルモノマーとしては、下記 (1) ~ (10) 等が使用
10 できる。

(1) ビニル炭化水素：

(1-1) 脂肪族ビニル炭化水素：

炭素数 2 ~ 12 のアルケン (例えばエチレン、プロピレン、
ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレ
15 ン、オクテン、ドデセン、オクタデセン及び炭素数 3 ~ 24
の α -オレフィン等)；炭素数 4 ~ 12 のアルカジエン (例
えばブタジエン、イソプレン、1, 4-ペンタジエン、1,
6-ヘキサジエン及び 1, 7-オクタジエン等)。

(1-2) 脂環式ビニル炭化水素：

20 炭素数 6 ~ 15 のモノ-又はジ-シクロアルケン (例えば
シクロヘキセン、ビニルシクロヘキセン及びエチリデンビシ
クロヘプテン等)、炭素数 5 ~ 12 のモノ-又はジ-シクロ
アルカジエン (例えば、(ジ)シクロペンタジエン等)；及
びテルペン (例えばピネン、リモネン及びインデン等) 等。

25 (1-3) 芳香族ビニル炭化水素：

スチレン；スチレンのヒドロカルビル (炭素数 1 ~ 24

の、アルキル、シクロアルキル、アラルキル及び／又はアルケニル) 置換体 (例えば α -メチルスチレン、ビニルトルエン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン、クロチルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン及びトリビニルベンゼン等) ; 及びビニルナフタレン等。

(2) カルボキシル基含有ビニルモノマー及びそれらの塩 :

炭素数 3 ~ 30 の不飽和モノカルボン酸 (例えば (メタ) アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸及び桂皮酸等) ; 炭素数 3 ~ 30 の不飽和ジカルボン酸又はその無水物 (例えば、(無水) マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、(無水) シトラコン酸及びメサコン酸等) ; 及び炭素数 3 ~ 30 の不飽和ジカルボン酸のモノアルキル (炭素数 1 ~ 24) エステル (例えば、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノオクタデシルエステル、フマル酸モノエチルエステル、イタコン酸モノブチルエステル、イタコン酸グリコールモノエーテル及びシトラコン酸モノエイコシルエステル等) 等。

カルボキシル基含有ビニルモノマーの塩としては、例えばアルカリ金属塩 (ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩 (カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アンモニウム塩、アミン塩もしくは 4 級アンモニウム塩が挙げられる。アミン塩としては、アミン化合物であれば特に限定されないが、例えば、1 級アミン塩 (エチルアミン塩、ブチルアミン塩、オクチルアミン塩等)、2 級アミン (ジエチルアミン塩、ジブチルアミン塩等)、3 級アミン (トリエチルアミン塩、

トリブチルアミン塩等)が挙げられる。4級アンモニウム塩としては、テトラエチルアンモニウム塩、トリエチルラウリルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、トリブチルラウリルアンモニウム塩等)が挙げられる。

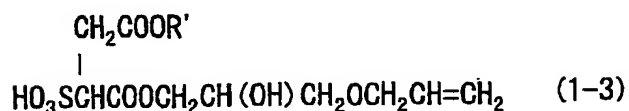
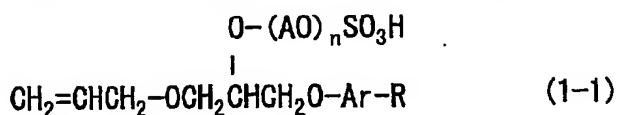
- 5 カルボキシル基含有ビニルモノマーの塩の具体例としては、
アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、マレイン
酸モノナトリウム、マレイン酸ジナトリウム、アクリル酸カリ
ウム、メタクリル酸カリウム、マレイン酸モノカリウム、
アクリル酸リチウム、アクリル酸セシウム、アクリル酸アン
10 モニウム、アクリル酸カルシウム及びアクリル酸アルミニウ
ム等が挙げられる。

(3) スルホ基含有ビニルモノマー及びそれらの塩:

- 炭素数2~14のアルケンスルホン酸(例えばビニルスル
ホン酸、(メタ)アリルスルホン酸及びメチルビニルスルホ
15 ン酸等); スチレンスルホン酸及びこのアルキル(炭素数2
~24)誘導体(例えば α -メチルスチレンスルホン酸等;
炭素数5~18のスルホ(ヒドロキシ)アルキルー(メタ)
アクリレート(例えば、スルホプロピル(メタ)アクリレー
ト、2-ヒドロキシー-3-(メタ)アクリロキシプロピルス
20 ルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン
酸及び3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロ
パンスルホン酸等); 炭素数5~18のスルホ(ヒドロキシ)
アルキル(メタ)アクリルアミド(例えば、2-(メタ)
アクリロイルアミノ-2, 2-ジメチルエタンスルホン酸、
25 2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン
酸及び3-(メタ)アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパ

ンスルホン酸) ; アルキル (炭素数 3 ~ 18) アリルスルホ
 コハク酸 (例えば、プロピルアリルスルホコハク酸、ブチル
 アリルスルホコハク酸、2-エチルヘキシル-アリルスルホ
 コハク酸) ; ポリ (n = 2 ~ 30) オキシアルキレン (オキ
 5 シエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン : 単独、ラン
 ダム、ブロックでもよい) モノ (メタ) アクリレートの硫酸
 エステル [例えば、ポリ (n = 5 ~ 15) オキシエチレン
 モノメタクリレート硫酸エステル、ポリ (n = 5 ~ 15) オ
 キシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステル等] ; ポリ
 10 オキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル (例えば、
 一般式 (1-1) 又は (1-2) で表される硫酸エステル ;
 一般式 (1-3) で表されるスルホン酸 ; 及びこれらの塩等
 が挙げられる。) 。

尚、塩としては、「(2) カルボキシル基含有ビニルモノ
 15 マー及びその塩」で示した対イオン等が用いられる。



式中、R は炭素数 1 ~ 15 のアルキル基、AO は炭素数 2
 ~ 4 のオキシアルキレン基を示し、n が複数の場合同一でも
 異なってもよく、異なる場合はランダム、ブロック及び

／又はこれらの混合である。Arはベンゼン環を示し、nは1～50の整数を示し、R'はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～15のアルキル基を示す。

(4) ホスホノ基含有ビニルモノマー及びその塩：

- 5 (メタ) アクリロイルオキシアルキルリン酸モノエステル
(アルキル基の炭素数1～24)、(例えば、2-ヒドロキシ
エチル (メタ) アクリロイルホスフェート及びフェニル-2
-アクリロイルオキシエチルホスフェート等)、(メタ) アク
リロイルオキシアルキルホスホン酸 (アルキル基の炭素数1
10 ～24) (例えば2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸
等)。

(5) ヒドロキシル基含有ビニルモノマー：

- ヒドロキシスチレン、N-メチロール (メタ) アクリルア
ミド、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシ
15 プロピル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモ
ノ (メタ) アクリレート、(メタ) アリルアルコール、クロ
チルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3
-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1, 4-
ジオール、プロパルギルアルコール、2-ヒドロキシエチル
20 プロペニルエーテル、蔗糖アリルエーテル等。

(6) 含窒素ビニルモノマー：

(6-1) アミノ基含有ビニルモノマー：

- アミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチ
ル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) ア
25 クリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、N-
アミノエチル (メタ) アクリルアミド、(メタ) アリルアミ

ン、モルホリノエチル（メタ）アクリレート、4-ビニルピ
リジン、2-ビニルピリジン、クロチルアミン、N、N-ジ
メチルアミノスチレン、メチル α -アセトアミノアクリレー
ト、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロール、N-ビニル
5 チオピロリドン、N-アリールフェニレンジアミン、アミノ
カルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミ
ノピロール、アミノイミダゾール、アミノメルカプトチアゾ
ール、これらの塩等。

（6-2）アミド基含有ビニルモノマー：

10 （メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルア
ミド、N-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミ
ド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N、N'-メ
チレン-ビス（メタ）アクリルアミド、桂皮酸アミド、N、
N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジベンジルアクリル
15 アミド、メタクリルホルムアミド、N-メチルN-ビニルア
セトアミド、N-ビニルピロリドン等。

（6-3）炭素数3～10のニトリル基含有ビニルモノマ
ー：

20 （メタ）アクリロニトリル、シアノスチレン及びシアノア
クリレート等。

（6-4）4級アンモニウムカチオンからなる基を含有す
るビニルモノマー：

ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルア
ミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メ
25 タ）アクリルアミド、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリ
ルアミド、ジアリルアミン等の3級アミン基含有ビニルモノ

マーの 4 級化物（メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジ
ルクロライド、ジメチルカーボネート等の 4 級化剤を用いて
4 級化したもの。例えば、ジメチルジアリルアンモニウムク
ロライド、トリメチルアリルアンモニウムクロライド等）。

5 (6-5) 炭素数 8 ~ 12 のニトロ基含有ビニルモノマ
ー：ニトロスチレン等。

(7) 炭素数 6 ~ 18 のエポキシ基含有ビニルモノマー：

グルシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリ
ル（メタ）アクリレート、p-ビニルフェニルフェニルオキ
10 サイド等。

(8) 炭素数 2 ~ 16 のハロゲン含有ビニルモノマー：

塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロラ
イド、クロルスチレン、ブロムスチレン、ジクロルスチレン、
クロロメチルスチレン、テトラフルオロスチレン、クロロブ
15 レン等。

(9) ビニルエステル、ビニル（チオ）エーテル、ビニルケ
トン、ビニルスルホン：

(9-1) 炭素数 4 ~ 16 のビニルエステル：

酢酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪
20 酸ビニル、ジアリルフタレート、ジアリルアジペート、イソ
プロペニルアセテート、ビニルメタクリレート、メチル 4-
ビニルベンゾエート、シクロヘキシルメタクリレート、ベン
ジルメタクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ビニ
ルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート、エチル α -エ
25 トキシアクリレート、炭素数 1 ~ 50 のアルキル基を有する
アルキル（メタ）アクリレート [メチル（メタ）アクリレー

ト、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）アクリレート等】、ジアルキルフマレート（2個のアルキル基は、炭素数2～8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である）、ジアルキルマレエート（2個のアルキル基は、炭素数2～8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である）、ポリ（メタ）アリロキシアルカン類【ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシプロパン、テトラアリロキシブタン、テトラメタアリロキシエタン等】等、ポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系モノマー【ポリエチレングリコール（分子量300）モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（分子量500）モノアクリレート、メチルアルコールエチレンオキサイド10モル付加物（メタ）アクリレート、ラウリルアルコールエチレンオキサイド30モル付加物（メタ）アクリレート等】、ポリ（メタ）アクリレート類【多価アルコール類のポリ（メタ）アクリレート：エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等】等。

25 （9-2）炭素数3～16のビニル（チオ）エーテル：

ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブ

ロピルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル 2-エチル
ヘキシルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニル 2-メ
トキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、ビニル 2-ブ
トキシエチルエーテル、3, 4-ジヒドロ 1, 2-ピラン、
5 2-ブトキシ-2'-ビニロキシジエチルエーテル、ビニル
2-エチルメルカプトエチルエーテル、アセトキシスチレン、
フェノキシスチレン等。

(9-3) 炭素数 4 ~ 12 のビニルケトン (例えばビニル
メチルケトン、ビニルエチルケトン及びビニルフェニルケト
ン等) ; 炭素数 2 ~ 16 のビニルスルホン (例えばジビニル
10 サルファイド、p-ビニルジフェニルサルファイド、ビニル
エチルサルファイド、ビニルエチルスルホン、ジビニルスル
ホン及びジビニルスルホキサイド等) 等。

(10) その他のビニルモノマー :

15 イソシアナトエチル (メタ) アクリレート、m-イソプロ
ペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート等。

これらのビニルモノマーのうち、ビニル炭化水素、カルボ
キシル基含有ビニルモノマー及びそれらの塩、スルホン酸基
含有ビニルモノマー及びそれらの塩、ヒドロキシル基含有ビ
20 ニルモノマー、含窒素ビニルモノマーが好ましく、更に好ま
しくは、ビニル炭化水素、カルボキシル基含有ビニルモノマ
ー及びそれらの塩、スルホン酸基含有ビニルモノマー及びそ
れらの塩、特に好ましくは芳香族ビニル系炭化水素、カルボ
キシル基含有ビニルモノマー及びそれらの塩、スルホン酸基
25 含有ビニルモノマー及びそれらの塩である。

ビニル樹脂のうち、ビニルモノマーを共重合したポリマー

(ビニルモノマーの共重合体)としては、上記(1)～(10)の任意のモノマー同士を、2元又はそれ以上の個数で、任意の割合で共重合したポリマーが用いられ、例えばスチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸ー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー(無水)マレイン酸共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸ージビニルベンゼン共重合体及びスチレンースチレンスルホン酸ー(メタ)アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

ポリエステルとしては、ポリオールと、ポリカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキル(アルキル基の炭素数1～4)エステルとの重縮合物などが使用できる。

重縮合反応には、公知の重縮合触媒等が使用できる。

15 ポリオールとしては、ジオール(11)及び3～6価又はそれ以上のポリオール(12)が用いられる。

ポリカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステルとしては、ジカルボン酸(13)、3～4価又はそれ以上のポリカルボン酸(14)、これらの酸無水物及びこれらの低級アルキルエステルが用いられる。

20 ジオール(11)としては、炭素数4～30のアルキレングリコール(例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサングリコール、オクタングリコール、デカングリコール、ドデカングリコール、テトラデカングリコール、ネオペンチルグリコール及び2,2-ジエチルー1,

- 3-プロパンジオールなど) ; 分子量 50 ~ 10000 のアルキレンエーテルグリコール (例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 炭素数 6 ~ 24 の脂環式ジオール (例えば、1, 4-シクロヘキサンジメタノール及び水素添加ビスフェノール A など) ; 炭素数 15 ~ 30 のビスフェノール (ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S など) ; 及び炭素数 12 ~ 24 のポリフェノール (例えば、カテコール、ハイドロキノン及びレゾルシン等) ; 分子量 100 ~ 10000 の上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (以下、AO と略記する。) [エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど (以下、EO、PO、BO と略記する。)] 付加物 (付加モル数 2 ~ 100) (例えば、1, 4-シクロヘキサンジメタノールの EO 10 モル付加物等) ; 上記ビスフェノールの AO (EO、PO、BO など) 付加物 (付加モル数 2 ~ 100) (例えば、ビスフェノール A・EO 2 モル付加物、ビスフェノール A・EO 4 モル付加物、ビスフェノール A・PO 2 モル付加物、ビスフェノール A・PO 3 モル付加物、ビスフェノール A・PO 4 モル付加物等) ; 重量平均分子量 100 ~ 5000 のポリラクトンジオール (例えば、ポリε-カプロラクトンジオール等) ; 重量平均分子量 1000 ~ 20000 のポリブタジエンジオールなどが挙げられる。
- これらのうち、アルキレングリコール及びビスフェノールの AO 付加物が好ましく、更に好ましくはビスフェノールの

A O 付加物、及びこれとアルキレングリコールとの混合物である。

3 ~ 6 価又はそれ以上のポリオール (1 2) としては、3 ~ 8 価又はそれ以上、炭素数 3 ~ 8 の脂肪族多価アルコール (例 えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン及びソルビトールなど) ; 炭素数 2 5 ~ 5 0 のトリスフェノール (例 えば、トリスフェノール P A など) ; 重合度 3 ~ 5 0 のノボラック樹脂 (例 えば、フェノールノボラック及びクレゾールノボラックなど) ; 炭素数 6 ~ 3 0 のポリフェノール (例 えば、ピロガロール、フロログルシノール及び 1 , 2 , 4 - ベンゼントリオール等) ; 上記トリスフェノールのアルキレン (炭素数 2 ~ 4) オキサイド付加物 (付加モル数 2 ~ 1 0 0) (例 えば、トリスフェノール P A ・ E O 2 モル付加物、トリスフェノール P A ・ E O 4 モル付加物、トリスフェノール P A ・ P O 2 モル付加物、トリスフェノール A ・ P O 3 モル付加物、トリスフェノール P A ・ P O 4 モル付加物等) ; 上記ノボラック樹脂のアルキレン (炭素数 2 ~ 4) オキサイド付加物 (付加モル数 2 ~ 1 0 0) (フェノールノボラック P O 2 モル付加物、フェノールノボラック E O 4 モル付加物) ; 上記ポリフェノールのアルキレン (炭素数 2 ~ 4) オキサイド付加物 (付加モル数 2 ~ 1 0 0) (ピロガロール E O 4 モル付加物) ; 及び重合度 2 0 ~ 2 0 0 0 のアクリルポリオール [ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートと他のビニルモノマー (例 えばスチレン、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸エステル等との共重合物など] 等が挙げられる。

これらのうち、脂肪族多価アルコール及びノボラック樹脂のA O付加物が好ましく、更に好ましくはノボラック樹脂のA O付加物である。

ジカルボン酸（13）としては、炭素数4～32のアルカンジカルボン酸（例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデセニルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸及びオクタデカンジカルボン酸など）；炭素数4～32のアルケンジカルボン酸（例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸及びメサコン酸など）；炭素数8～40の分岐アルケンジカルボン酸〔例えば、ダイマー酸、アルケニルコハク酸（ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸など）；炭素数12～40の分岐アルカンジカルボン酸〔例えば、アルキルコハク酸（デシルコハク酸、ドデシルコハク酸、オクタデシルコハク酸など）；炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸（例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。

これらのうち、アルケンジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸が好ましく、更に好ましくは芳香族ジカルボン酸である。

3～4価又はそれ以上のポリカルボン酸（14）としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸（例えば、トリメリット酸及びピロメリット酸など）などが挙げられる。

尚、ジカルボン酸（13）又は3～4価又はそれ以上のポリカルボン酸（14）の酸無水物としては、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物が挙げられる。これらの低級アルキルエステルとしては、メチルエステル、エチルエステ

ル及びイソプロピルエステルなどが挙げられる。

ポリエステルとしては、ジオール、3～6価又はそれ以上のポリオール、ジカルボン酸、3～4価又はそれ以上のポリカルボン酸及びこれらの混合物を任意の割合で利用できる。

- 5 水酸基 $[OH]$ とカルボキシル基 $[COOH]$ の当量比 $[OH] / [COOH]$ として、 $2 / 1 \sim 1 / 1$ が好ましく、更に好ましくは $1.5 / 1 \sim 1 / 1$ 、特に好ましくは $1.3 / 1 \sim 1.02 / 1$ である。

- 10 また、ポリエステル中のエステル基当量（エステル基1当量あたりの分子量）は、 $50 \sim 2000$ が好ましく、更に好ましくは $60 \sim 1000$ 、特に好ましくは $70 \sim 500$ である。

- 15 ポリウレタンとしては、ポリイソシアネート（15）と活性水素含有化合物（β1）（例えば、水、ジオール（11）、3～6価又はそれ以上のポリオール（12）、ジカルボン酸（13）、3～4価又はそれ以上のポリカルボン酸（14）、ポリアミン（16）及びポリチオール（17）等）との重付加物など可以使用できる。

重付加反応には、公知の重付加反応触媒等が使用できる。

- 20 ポリイソシアネート（15）としては、炭素数（NCO基中の炭素を除く、以下同様） $6 \sim 20$ の芳香族ポリイソシアネート、炭素数 $2 \sim 18$ の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数 $4 \sim 15$ の脂環式ポリイソシアネート、炭素数 $8 \sim 15$ の芳香脂肪族ポリイソシアネート及びこれらのポリイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネ
25 ート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレ

トイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など）及びこれらの２種以上の混合物等が用いられる。

芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、１，３－又は１，４－フェレンジイソシアネート、２，４－又は２，
5 ６－トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製TDI、２，
４’－又は４，４’－ジフェニルメタレンジイソシアネート（MDI）、粗製MDI〔粗製ジアミノフェニルメタン〔ホルムアルデヒドと芳香族アミン（アニリン）又はその混合物との縮合生成物；ジアミノジフェニルメタンと少量（たとえば
10 ～２０％）の３官能以上のポリアミンとの混合物〕のホスゲン化物：ポリアリルポリイソシアネート（PAPI）〕、１，
５－ナフチレンジイソシアネート、４，４’，４’，４’－トリフェニルメタントリイソシアネート、*m*－又は*p*－イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート及びこれらの混合物
15 等が挙げられる。上記及び以下において、％は特に記載のない限り、重量％を意味する。

脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイ
20 ソシアネート、１，６，１１－ウンデカントリイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、２，６－ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス（２－イソシアナトエチル）フマレー
ト、ビス（２－イソシアナトエチル）カーボネート、２－イ
25 ソシアナトエチル－２，６－ジイソシアナトヘキサノエート及びこれらの混合物等が挙げられる。

脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート (水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-又は2, 6-ノルボルナンジイソシアネート及びこれらの混合物などが挙げられる。

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、m-又はp-キシリレンジイソシアネート (XDI)、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) 及びこれらの混合物などが挙げられる。

ポリイソシアネートの変性物には、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビユーレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基及び/又はオキサゾリドン基を含有する変性物などが用いられ、例えば、変性MDI (ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI 及びトリヒドロカルビルホスフェート変性MDI など)、ウレタン変性TDI 及びこれらの混合物 [たとえば変性MDI とウレタン変性TDI (イソシアネート含有プレポリマー) との混合物] 等が挙げられる。

これらのうち、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート及び脂環式ポリイソシアネートが好ましく、更に好ましくはTDI、MDI、HDI、水添MDI 及びIPDI である。

ポリアミン (16) としては、炭素数2~18の脂肪族ポ

リアミン及び芳香族ポリアミン（炭素数 6 ～ 20）等が使用できる。

炭素数 2 ～ 18 の脂肪族ポリアミンとしては、①脂肪族ポリアミン、②これらのアルキル（炭素数 1 ～ 4）又はヒドロキシアルキル（炭素数 2 ～ 4）置換体、③脂環式又は複素環含有脂肪族ポリアミン及び④芳香環含有脂肪族アミン（炭素数 8 ～ 15）等が用いられる。

①脂肪族ポリアミンとしては、炭素数 2 ～ 12 のアルキレンジアミン（エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）及びポリアルキレン（炭素数 2 ～ 6）ポリアミン〔ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン及びペンタエチレンヘキサミン等〕等が挙げられる。

②これらのアルキル（炭素数 1 ～ 4）又はヒドロキシアルキル（炭素数 2 ～ 4）置換体としては、ジアルキル（炭素数 1 ～ 3）アミノプロピルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサメチレンジアミン及びメチルイミノビスプロピルアミン等が挙げられる。

③脂環式又は複素環含有脂肪族ポリアミンとしては、炭素数 4 ～ 15 の脂環式ポリアミン〔1, 3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、4, 4'-メチレンジシクロヘキサンジアミン（水添メチレンジアニン）及び 3, 9-ビス（3-アミノプロピル）-2, 4,

8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等} 及び炭素数4~15の複素環式ポリアミン{ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1, 4-ジアミノエチルピペラジン、1, 4-ビス(2-アミノ-2-メチルプロピル)ピペラジン等}等が挙げられる。

④芳香環含有脂肪族アミン(炭素数8~15)としては、キシリレンジアミン及びテトラクロルー p-キシリレンジアミン等が挙げられる。

芳香族ポリアミン(炭素数6~20)としては、①非置換芳香族ポリアミン、②核置換アルキル基[メチル、エチル、n-又はi-プロピル及びブチル等の炭素数1~4のアルキル基)を有する芳香族ポリアミン、③核置換電子吸引基(Cl、Br、I及びF等のハロゲン; メトキシ及びエトキシ等のアルコキシ基; ニトロ基等)を有する芳香族ポリアミン及び④2級アミノ基を有する芳香族ポリアミン等が使用できる。

①非置換芳香族ポリアミンとしては、1, 2-, 1, 3-又は1, 4-フェニレンジアミン、2, 4'-又は4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、クルードジフェニルメタンジアミン(ポリフェニルポリメチレンポリアミン)、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、チオジアニリン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)スルホン、2, 6-ジアミノピリジン、m-アミノベンジルアミン、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリアミン、ナフチレンジアミン及びこれらの混合物等が挙げられる。

②核置換アルキル基(メチル、エチル、n-又はi-プロピル及びブチル等の炭素数1~4のアルキル基)を有する芳

香族ポリアミンとしては、例えば、2, 4-又は2, 6-トリレンジアミン、クルードトリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ビス(オートルイジン)、ジア
5 ニシジン、ジアミノジトリルスルホン、1, 3-ジメチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジメチル-2, 6-ジアミノベンゼン、1, 4-ジエチル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-
10 ジブチル-2, 5-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 3, 5-トリエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロピル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 4-ジアミノ
15 ノベンゼン、2, 3-ジメチル-1, 4-ジアミノナフタレン、2, 6-ジメチル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジイソプロピル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジブチル-1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テト
20 ライソプロピルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジア
25 ミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジエチル-3'-メチル-2', 4-ジアミノジフェニルメタン、3,

5-ジイソプロピル-3'-メチル-2', 4-ジアミノジ
フェニルメタン、3, 3'-ジエチル-2, 2'-ジアミノ
ジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチ
ルジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-
5 4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-
テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、
3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジ
フェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピ
ル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン及びこれらの混
10 合物等が挙げられる。

③核置換電子吸引基（塩素原子、臭素原子、沃素原子及び
フッ素原子等のハロゲン；メトキシ及びエトキシ等のアルコ
キシ基；ニトロ基等）を有する芳香族ポリアミンとしては、
例えば、メチレンビス-ο-クロロアニリン、4-クロロ-
15 ο-フェニレンジアミン、2-クロル-1, 4-フェニレン
ジアミン、3-アミノ-4-クロロアニリン、4-ブromo-
1, 3-フェニレンジアミン、2, 5-ジクロル-1, 4-
フェニレンジアミン、5-ニトロ-1, 3-フェニレンジア
ミン、3-ジメトキシ-4-アミノアニリン；4, 4'-ジ
20 アミノ-3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジブromo-ジフェ
ニルメタン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジ
メトキシベンジジン、ビス（4-アミノ-3-クロロフェニ
ル）オキシド、ビス（4-アミノ-2-クロロフェニル）プ
ロパン、ビス（4-アミノ-2-クロロフェニル）スルホン、
25 ビス（4-アミノ-3-メトキシフェニル）デカン、ビス（4-
アミノフェニル）スルフィド、ビス（4-アミノフェニル）

テルリド、ビス（４－アミノフェニル）セレニド、ビス（４－アミノ－３－メトキシフェニル）ジスルフィド、４，４’－メチレンビス（２－ヨードアニリン）、４，４’－メチレンビス（２－ブロモアニリン）、４，４’－メチレンビス（２－フルオロアニリン）、４－アミノフェニル－２－クロロアニリン等が挙げられる。

④ ２級アミノ基を有する芳香族ポリアミンとしては、上記①～③の芳香族ポリアミンの－NH₂の一部又は全部が－NH－R’（R’はアルキル基、例えば、メチル及びエチル等の炭素数１～４の低級アルキル基）で置き換ったもの〔例えば、４，４’－ジ（メチルアミノ）ジフェニルメタン、１－メチル－２－メチルアミノ－４－アミノベンゼンなど〕、ポリアミドポリアミン：ジカルボン酸（ダイマー酸など）と過剰の（酸１モル当たり２モル以上の）ポリアミン類（上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミンなど）との縮合により得られる低分子量ポリアミドポリアミンなど、ポリエーテルポリアミン：ポリエーテルポリオール（ポリアルキレングリコールなど）のシアノエチル化物の水素化物等が挙げられる。

ポリチオール（１７）としては、炭素数２～２４のジチオール及び３～６価又はそれ以上、炭素数５～３０のポリチオール等が使用できる。

ジチオールとしては、例えば、エチレンジチオール、１，４－ブタンジチオール及び１，６－ヘキサンジチオールなどが挙げられる。

ポリチオールとしては、例えば、カプキュア３８００（ジ

ジャパンエポキシレジン社製)、ポリビニルチオール等が挙げられる。

5 活性水素含有化合物(β1)のうち、水、ジオール(11)、ポリオール(12)、ジカルボン酸(13)及びポリアミン(16)が好ましく、更に好ましくは水、ジオール(11)、ポリオール(12)及びポリアミン(16)、特に好ましくはジオール(11)、ポリオール(12)及びポリアミン(16)である。

10 エポキシ樹脂としては、ポリエポキシド(18)の開環重合物、ポリエポキシド(18)と活性水素含有化合物(β1)との重付加物及びポリエポキシド(18)とジカルボン酸(13)又は3～4価又はそれ以上のポリカルボン酸(14)の酸無水物との硬化物などが使用できる。

15 開環重合反応、重付加反応及び硬化反応には、公知の触媒等が使用できる。

ポリエポキシド(18)としては、分子中に2個以上のエポキシ基を有していれば、特に限定されないが、硬化物の機械的性質の観点等から、分子中にエポキシ基を2～6個有するものが好ましい。

20 ポリエポキシド(18)のエポキシ当量(エポキシ基1個当たりの分子量)は、65～1000が好ましい。上限は、更に好ましくは500、特に好ましくは300であり、下限は、更に好ましくは70、特に好ましくは90である。エポキシ当量がこの範囲を超えると、架橋構造がルーズになりや
25 すく硬化物の耐水性、耐薬品性及び機械的強度等の物性が悪くなりやすい傾向あり、一方、エポキシ当量がこの範囲未満

のものは入手（合成を含む）しにくい傾向がある。

ポリエポキシド（18）としては、芳香族ポリエポキシド、複素環含有ポリエポキシド、脂環族ポリエポキシド及び脂肪族ポリエポキシド等が用いられる。

- 5 芳香族ポリエポキシドとしては、多価フェノールグリシジルエーテル、多価フェノールグリシジルエステル、グリシジル芳香族ポリアミン及びアミノフェノールのグリシジル化物等が用いられる。

- 多価フェノールグリシジルエーテルとしては、例えば、ビ
10 スフェノール F ジグリシジルエーテル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール B ジグリシジルエーテル、ビスフェノール A D ジグリシジルエーテル、ビスフェノール S ジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノール A
15 ジグリシジル、テトラクロロビスフェノール A ジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、1, 5 - ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェ
20 ニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ - 4, 4' - ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフチルク
レゾールトリグリシジルエーテル、トリス（ヒドロキシフェ
ニル）メタントリグリシジルエーテル、ジナフチルトリオ
25 ルトリグリシジルエーテル、テトラキス（4 - ヒドロキシフェニル）エタントトラグリシジルエーテル、p - グリシジルフェニルジメチルトリアルビスフェノール A グリシジルエー

テル、トリスメチルー t r e t - ブチルーブチルヒドロキシ
メタントリグリシジルエーテル、9, 9' - ビス (4 - ヒド
キシフェニル) フロオレンジグリシジルエーテル、4, 4'
- オキシビス (1, 4 - フェニルエチル) テトラクレゾール
5 グリシジルエーテル、4, 4' - オキシビス (1, 4 - フェ
ニルエチル) フェニルグリシジルエーテル、ビス (ジヒドロ
キシナフタレン) テトラグリシジルエーテル、フェノール又
はクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、リモネ
ンフェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフ
10 エノール A 2 モルとエピクロロヒドリン 3 モルの反応から得
られるジグリシジルエーテル、フェノールとグリオキサール、
グルタルアルデヒド、又はホルムアルデヒドの縮合反応に
よって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル、
及びレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリ
15 フェノールのポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

多価フェノールグリシジルエステルとしては、例えば、フ
タル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエ
ステル及びテレフタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられ
る。

20 グリシジル芳香族ポリアミンとしては、例えば、N, N -
ジグリシジルアニリン、N, N, N', N' - テトラグリシ
ジルキシリレンジアミン及び N, N, N', N' - テトラグ
リシジルジフェニルメタンジアミン等が挙げられる。

更に、エポキシドとして、p - アミノフェノールのトリグ
25 リシジルエーテル、トリレンジイソシアネート又はジフェニ
ルメタンジイソシアネートとグリシドールの付加反応によっ

て得られるジグリシジルウレタン化合物、及びビスフェノール A の A O (E O 又は P O 2 ~ 2 0 モル) 付加物のジグリシジルエーテル体 (例えば、ビスフェノール A E O 4 モル付加物のジグリシジルエーテル体等) も使用できる。

- 5 複素環ポリエポキシドとしては、トリスグリシジルメラミンが挙げられる。

脂環族ポリエポキシドとしては、例えば、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、リモネンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、ビス (2, 3-エポキシシクロペンチル) エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサノカルボキシレート、ビス (3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル) アジペート、ビス (3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル) ブチルアミン、
10
15
ダイマー酸ジグリシジルエステル及び芳香族ポリエポキシドの核水添化物 (例えば、ビスフェノール F ジグリシジルエーテルの水添加物、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルの水添加物等) が挙げられる。

- 20 脂肪族ポリエポキシドとしては、脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル、多価脂肪酸のポリグリシジルエステル、及びグリシジル脂肪族アミン等が用いられる。

脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリ
25
コールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジ

グリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロール
5 プロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル及びポリグリセロールンポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

多価脂肪酸のポリグリシジルエステルとしては、例えば、
10 ジグリシジルオキサレート、ジグリシジルマレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジルグルタレート、ジグリシジルアジペート及びジグリシジルピメレート等が挙げられる。

グリシジル脂肪族アミンとしては、N, N, N', N'-
テトラグリシジルヘキサメチレンジアミン、N, N, N',
15 N'-テトラグリシジルエチレンジアミン等が挙げられる。

脂肪族ポリエポキシドには、ジグリシジルエーテル及びグリシジル（メタ）アクリレートの（共）重合体も含まれる。

これらのうち、好ましいのは、脂肪族系ポリエポキシ化合物及び芳香族系ポリエポキシ化合物である。本発明のポリエ
20 ポキシドは、2種以上併用しても差し支えない。

樹脂（a）は樹脂粒子（B）を構成する樹脂であり、樹脂（a）の数平均分子量（M_n）、T_g、融点及びS_P値は、樹脂粒子（B）の用途によって好ましい範囲に適宜調整すればよい。

25 例えば、樹脂粒子（B）をスラッシュ成形用樹脂及び粉体塗料として用いる場合、樹脂（a）のM_nは、2,000～

50万が好ましく、更に好ましくは2, 500~20万、特に好ましくは4000~10万である。

尚、上記及び以下において M_n 及び重量平均分子量(M_w)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される(THF溶媒、基準物質ポリスチレン)。

また、(a)が融点を有する場合、(a)の融点は0~250℃が好ましく、更に好ましくは35~200℃、特に好ましくは40~180℃である。

尚、上記及び以下において融点は、DSC(示差走査熱量測定、昇温速度20℃/分)により測定されるものである。

また、(a)の T_g は-60~100℃が好ましく、更に好ましくは-40~80℃、特に好ましくは-30~70℃である。

尚、上記及び以下において T_g は、DSCから求められる。

また、(a)のSP値は、7~18が好ましく、更に好ましくは8~16、特に好ましくは9~14である。

尚、上記及び以下においてSP値は、Polymer Engineering and Science, February, 1974, Vol. 14, No. 2, 147~154頁に記載の方法により算出される。

樹脂粒子(B)を液晶ディスプレイ等の電子部品製造用スプレー又は電子測定機の標準粒子として用いる場合、(a)の M_n は、1万~1,000万が好ましく、更に好ましくは1.5万~200万、特に好ましくは2万~100万である。

また、(a)が融点を有する場合、(a)の融点は50~300℃が好ましく、更に好ましくは80~250℃、特に

好ましくは $100 \sim 240^{\circ}\text{C}$ である。

また、(a) の T_g は $0 \sim 250^{\circ}\text{C}$ が好ましく、更に好ましくは $20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $35 \sim 150^{\circ}\text{C}$ である。

5 また、(a) の S P 値は、 $8 \sim 18$ が好ましく、更に好ましくは $9 \sim 16$ 、特に好ましくは $9.5 \sim 14$ である。

樹脂粒子 (B) を電子写真、静電記録及び静電印刷などに使用されるトナーとして用いる場合、(a) の M_n は、 $1,000 \sim 500$ 万が好ましく、更に好ましくは $2000 \sim 50$ 万、特に好ましくは $3000 \sim 10$ 万である。

10 また、(a) が融点を有する樹脂である場合、(a) の融点は $20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましく、更に好ましくは $30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。

15 また、(a) の T_g は $20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましく、更に好ましくは $30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。

また、(a) の S P 値は、 $8 \sim 16$ が好ましく、更に好ましくは $8.5 \sim 16$ 、特に好ましくは $9 \sim 14$ である。

樹脂粒子 (A) は、樹脂 (a) 以外に、添加剤 (T) (例えば、充填剤、着色剤、可塑剤、離型剤、帯荷電制御剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、抗菌剤、防腐剤等の各種添加剤等) を含有していてもよい。

20 添加剤 (T) の含有量は、各種用途に応じて適宜添加することができるが、例えば、樹脂粒子 (A) の重量に基づいて、 $0.01 \sim 200\%$ が好ましく、更に好ましくは $0.1 \sim 150\%$ 、特に好ましくは $0.2 \sim 100\%$ である。

25 充填剤としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン

酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素及び窒化ケイ素等が挙げられる。

着色剤としては、公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンプラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキユリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、

- ボルドー 5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー
F 2 K、ヘリオボルドー B L、ボルドー 10 B、ボンマルー
ンライト、ボンマルーンメジアム、エオシンレーキ、ローダ
ミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チ
5 オインジゴレッド B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、
キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、
クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、パリノンオレ
ンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、
アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリ
10 アブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシア
ニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー
(R S、B C)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブ
ルー、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、
コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アント
15 ラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジnkグリーン、
酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメント
グリーン B、ナフトールグリーン B、グリーンゴールド、ア
シッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロ
シアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、
20 亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物等が使用できる。

可塑剤 (L) としては、何ら限定されないが、例えば、以
下の (L 1) ~ (L 5) 及びこれらの混合物等が用いられる。

- (L 1) 炭素数 8 ~ 60 のフタル酸エステル [例えば、フタ
ル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジ
25 ル及びフタル酸ジイソデシル等]。

(L 2) 炭素数 6 ~ 60 の脂肪族 2 塩基酸エステル [例えば、

アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル及びセバシン酸-2-エチルヘキシル等]。

(L3) 炭素数10~70のトリメリット酸エステル[例えば、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル及びトリメリ
5 ット酸トリオクチル等]。

(L4) 炭素数6~60のリン酸エステル[例えば、リン酸トリエチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル及びリン酸トリクレジール等]。

(L5) 炭素数8~50の脂肪酸エステル[例えば、オレイ
10 ン酸ブチル等]。

可塑剤のうち、(L1)、(L2)、(L3)及び(L4)が好ましく、更に好ましくは(L1)、(L2)及び(L4)、特に好ましくは(L1)及び(L4)である。

離形剤としては、ワックス及び25℃の動粘度が30~1
15 00000cStのシリコンオイル等が使用できる。

ワックスとしては、公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス(ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど)；長鎖炭化水素(パラフィンワックス、サゾールワックスなど)；カルボニル基含有ワックスなどが
20 挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル(カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテ
25 ートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレートなど)；ポリアルカノー

ルエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリル
マレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミ
ンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリ
ット酸トリステアリルアミドなど）；及びジアルキルケトン
5 （ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカル
ボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン
酸エステルである。

荷電制御剤としては、公知のものが全て使用でき、例えば、
ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有
10 金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染
料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性
4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又
は化合物、タングステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、
サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等が挙げ
15 られる。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第
四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料
のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-
82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合
物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級ア
20 ンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415
（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコ
ピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導
体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャ
ージNEG VP2036、コピーチャージNX VP43
25 4（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体で
あるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニ

ン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホ基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物等が挙げられる。

樹脂粒子（A）中に添加剤（T）を添加する方法としては、
5 特に制限はなく、例えば、後述する本発明の樹脂粒子の製造方法において、水性媒体中に混合してもよいし、予め樹脂（a）と（T）を混合した後、水性媒体中にその混合物を加えて分散させてもよい。

なお、添加剤（T）は、必ずしも、樹脂粒子（A）を形成
10 させる時に混合しておく必要はなく、（A）を形成せしめた後、添加してもよい。例えば、着色剤を含まない（A）を形成させた後、公知の染着の方法により着色剤を添加したり、後述の溶媒（U）および／または可塑剤（L）とともに（T）を含浸させることができる。

15 樹脂粒子（A）中に着色剤を添加剤として加える場合、着色剤がカップリング剤（例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤及びアルミニウムカップリング剤等）で処理されてなる着色剤であってもよい。

特に着色剤がカーボンブラックである場合、アルミニウム
20 カップリング剤で処理することが好ましい。

カップリング剤で処理した着色剤を樹脂粒子（A）に含ませる方法としては、アルミニウムカップリング剤によって分散させた着色剤を含有してなる分散液を作製し、これを樹脂（a）と混合する方法等が挙げられる。

25 着色剤を含有してなる分散液の作製に際しては、まず、アルミニウムカップリング剤と着色剤を湿式混合するのが好ま

しい。着色剤の混合は、通常の混合、攪拌装置を使用して行う。具体的には、例えばアトライター、ボールミル、サンドミル、振動ミル等の粒状メディアを装備した適当な容器に着色剤、アルミニウムカップリング剤を投入し、攪拌する方法
5 が使用でき、粒状メディアとしては、ステンレス鋼、炭素鋼等の鋼、アルミナ、ジルコニア、シリカ等が好ましく用いられる。この際、容器中の温度を20℃～160℃、望ましくは20℃～100℃、更に望ましくは30℃から60℃の温度範囲に保つ。これらの攪拌装置により、着色剤の凝集を解
10 き、着色剤の平均粒径が0.7μm程度以下、好ましくは0.4μm程度以下になるまで、着色剤を分散させ、攪拌負荷をかけて着色剤にアルミニウムカップリング剤を反応・吸着させることができる。次いで、着色剤分散液と結着樹脂等とを混合する際に、着色剤が凝集しないように、高速剪断等によ
15 り再度分散させておくのが好ましい。分散は、各種ホモミキサー、ホモジナイザー、コロイドミル、ウルトラタラックス、クレアミル等の高速羽根回転型や強制間隔通過型の高速剪断機構を備えた分散機により行うことができる。

アルミニウムカップリング剤としては、着色剤とカップリ
20 ングする化合物であれば特に制限はないが、例えば、アルキル（炭素数1～30）アセトアセテートアルミニウムイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）及びアルミニウムモノイソプロポキシモノオレオキシエチルアセトアセテート等が挙げられる。

25 アルミニウムカップリング剤の使用量は、樹脂（a）への着色剤の分散性の観点から、着色剤100部当たり0.1～

100部が好ましい。上限は、更に好ましくは50部、特に好ましくは30部であり、下限は、更に好ましくは0.1部、特に好ましくは0.3部である。上記及び以下において部は重量部を意味する。

- 5 樹脂粒子(A)を含有する水性分散体(I)の製造方法は、特に限定されないが、例えば樹脂(a)の前駆体を水性媒体中で反応させる方法、樹脂(a)のデッドポリマーを製造して水性媒体に分散させる方法、及び樹脂(a)のデッドポリマーを水性媒体に分散させた状態で更に樹脂(a)の前駆体を
10 を反応させる方法等が例示できる。

樹脂(a)の前駆体を水性媒体中で反応させる方法としては、以下の①及び②が挙げられる。

- ①ビニル樹脂の場合において、モノマーを出発原料として、重合触媒存在下で懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法又は分散重合法等の重合反応により、樹脂粒子(A)の水性分散体を製造する方法。
15

- ②ポリエステル、ポリウレタン及びエポキシ樹脂等の重付加樹脂あるいは縮合樹脂の場合において、樹脂(a)の前駆体(a0)又は(a0)の溶剤溶液を適当な分散剤存在下で水性媒体中に分散させ、その後に加熱したり、硬化剤(前駆体と反応し得る官能基を分子中に少なくとも2個有する化合物)を加えたりして硬化させて樹脂粒子(A)の水性分散体を製造する方法。
20

- 樹脂(a)のデッドポリマーを製造して水性媒体に分散させる方法としては、以下の③～⑦が挙げられる。
25

③予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合及

び縮合重合等のいずれの重合反応様式であつてもよい。)により作成した樹脂(a)を機械回転式又はジェット式等の微粉砕機を用いて粉砕し、次いで、分級することによって樹脂粒子(A)を得た後、適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法。

④ 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合及び縮合重合等のいずれの重合反応様式であつてもよい)により作成した樹脂(a)の溶液を霧状に噴霧して、樹脂(a)の溶液から溶剤を除去することにより樹脂粒子(A)を得た後、該樹脂粒子(A)を適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法。

⑤ 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合及び、縮合重合等のいずれの重合反応様式であつてもよい)により作成した樹脂(a)の溶液に貧溶剤[樹脂(a)を25℃で1%以上溶解しない溶剤]を添加するか、又は予め溶剤に加熱溶解した樹脂(a)の溶液を冷却することにより樹脂粒子を析出させ、次いで、溶剤を除去して樹脂粒子(A)を得た後、この樹脂粒子(A)を適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法。

⑥ 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合及び縮合重合等のいずれの重合反応様式であつてもよい)により作成した樹脂(a)の溶液を、適当な分散剤存在下で水性媒体中に分散させ、これを加熱又は減圧等によって溶剤を除去する方法。

⑦ 予め重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合及び縮合重合等のいずれの重合反応様式であつてもよい)によ

り作成した樹脂（a）の溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化し、これを加熱又は減圧等によって溶剤を除去する方法。

樹脂（a）のデッドポリマーを水性媒体に分散させた状態で更に樹脂（a）の前駆体を反応させる方法としては、上記③～⑦の方法で得られたデッドポリマーが分散された水性媒体中で、更に②の方法で樹脂（a）の前駆体を反応させる方法（例えば⑥と②の組み合わせ）等が挙げられる。この方法により、例えば、国際公開WO 01 / 60893号公報の記載のように適宜製造条件を選択すれば、前駆体を反応して得られる樹脂粒子（A2）の表面にデッドポリマーの樹脂粒子（A1）が付着した構造を有する複合樹脂粒子の、水性分散体（I）を得ることができる。この方法は粒径が均一な樹脂分散体（I）を得られる点で好ましい。なお、前駆体を反応して得られる樹脂（a2）とデッドポリマーの樹脂（a1）とは、同一であっても、異なってもよい

樹脂粒子（A1）の粒径は樹脂粒子（A2）の粒径よりも小さく、粒径均一性の観点等から、（A1）の体積平均粒径（DA1）と樹脂粒子（A2）の体積平均粒径（DA2）との比（DA1 / DA2）は、0.0001～0.5が好ましい。上限は、さらに好ましくは0.4、特に好ましくは0.3であり、下限は、さらに好ましくは0.0005、特に好ましくは0.001である。この範囲であると、（A1）が（A2）の表面にさらに効率よく吸着しやすくなり、さらに複合樹脂粒子の粒度分布がさらにシャープになりやすい。

また、複合樹脂粒子中の樹脂粒子（A1）と樹脂粒子（A

2) の合計重量に基づく (A 1) の量は、複合樹脂粒子の (S
F - 1) を適切にし、粒径均一性を高くする観点および複合
樹脂粒子の保存安定性の観点等から、0.01 ~ 60% が好
ましい。(A 1) の上限は、さらに好ましくは55%、特に
5 好ましくは50%であり、下限は、さらに好ましくは0.0
5%、特に好ましくは0.1%である。

これらの水性分散体 (I) の製造方法において、水性分散
液中の固形分 (溶媒以外の成分) の濃度は、好ましくは1 ~
70%、さらに好ましくは5 ~ 65%、特に好ましくは10
10 ~ 60% である。

上記① ~ ⑦のうち、①、②、⑥、⑦及びこれらの併用が好
ましく、更に好ましくは①、②、⑥及びこれらの併用、特に
好ましくは②、⑥及びこれらの併用である。

樹脂 (a) の前駆体を水性媒体中で反応させてる方法につ
15 いて更に詳細に説明する。

樹脂 (a) の前駆体 (a 0) としては化学反応により樹脂
(a) になりうるものであれば特に限定されず、例えば、樹
脂 (a) がビニル樹脂である場合、上記のビニルモノマー (単
独で用いても、混合して用いてもよい) 及びこれらの溶液等
20 が挙げられる。

ビニルモノマーを前駆体 (a 0) として用いた場合、前駆
体 (a 0) を反応させて樹脂 (a) にする方法としては、例
えば、油溶性開始剤、モノマー及び必要により後述の溶剤 (U)
からなる油相を合成高分子分散剤 (H) 存在下、水中に分散
25 懸濁させ、加熱によりラジカル重合反応を行わせる方法 (い
わゆる懸濁重合法)、モノマー及び必要により溶剤 (U) か

らなる油相を乳化剤、水溶性開始剤を含む水中に乳化させ、加熱によりラジカル重合反応を行わせる方法（いわゆる乳化重合法）等が挙げられる。

油溶性開始剤及び水溶性開始剤としては、パーオキシイド
5 重合開始剤及びアゾ重合開始剤等が使用できる。また、パー
オキシイド重合開始剤と還元剤とを併用してレドックス重合
開始剤として使用することもできる。更には、これらのうち
から2種以上を併用してもよい。

パーオキシイド重合開始剤としては、油溶性パーオキシイ
10 ド重合開始剤及び水溶性パーオキシイド重合開始剤等が用い
られる。

油溶性パーオキシイド重合開始剤としては、アセチルシク
ロヘキシルスルホニルパーオキシイド、イソブチルパーオ
キシイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ
15 2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、2, 4-ジ
クロロベンゾイルパーオキシイド、t-ブチルパーオキシピ
バレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノニルパーオキシ
イド、オクタノイルパーオキシイド、デカノイルパーオキシ
イド、ラウロイルパーオキシイド、ステアロイルパーオキシ
20 イド、プロピオニトリルパーオキシイド、サクシニックアシ
ッドパーオキシイド、アセチルパーオキシイド、t-ブチル
パーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオ
キシイド、パラクロロベンゾイルパーオキシイド、t-ブチ
ルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシマレイ
25 ックアシッド、t-ブチルパーオキシラウレート、シクロヘ
キサノンパーオキシイド、t-ブチルパーオキシイソプロピ

ルカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジベンゾイル
パーオキシヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、t-
ブチルパーオキシベンゾエート、ジイソブチルジパーオキ
シフタレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミ
5 ルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジt-ブチ
ルパーオキシヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、
t-ブチルヒドロパーオキサイド、ジt-ブチルパーオキサ
イド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、パラ
メンタンヒドロパーオキサイド、ピナンヒドロパーオキサ
10 ド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジヒドロパーオキ
サイド及びクメンパーオキサイド等が挙げられる。

水溶性パーオキサイド重合開始剤としては、例えば、過酸
化水素、過酢酸、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム及び
過硫酸ナトリウム等が挙げられる。

15 アゾ重合開始剤としては、油溶性アゾ重合開始剤及び水溶
性アゾ重合開始剤等が使用できる。

油溶性アゾ重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾ
ビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビスシクロヘキサ
ン1-カーボニトリル、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ
20 -2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-
2, 4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2, 2'-ア
ゾビス(2-メチルプロピオネート)、1, 1'-アゾビス
(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)及び2, 2'-ア
ゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)
25 等が挙げられる。

水溶性アゾ重合開始剤としては、例えば、アゾビスアミジ

ノプロパン塩、アゾビスシアノバレリクアシッド（塩）及び 2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]等が挙げられる。

5 レドックス重合開始剤としては、油溶性レドックス重合開始剤及び水溶性レドックス重合開始剤等が用いられる。

油溶性レドックス重合開始剤としては、例えば、ヒドロペルオキシド(treepチルヒドロキシペルオキシド、クメンヒドロキシペルオキシド等)、過酸化ジアルキル(過酸化ラウロイル等)及び過酸化ジアシル(過酸化ベンゾイル等)等の油溶性過酸化物と、第三アミン(トリエチルアミン、トリブチルアミン等)、ナフテン酸塩、メルカプタン(メルカプトエタノール、ラウリルメルカプタン等)、有機金属化合物(トリエチルアルミニウム、トリエチルホウ素及びジエチル亜鉛等)等の油溶性還元剤とを併用するもの等が挙げられる。

15 水溶性レドックス重合開始剤としては、過硫酸塩(過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等)、過酸化水素及びヒドロペルオキシド(treepチルヒドロキシペルオキシド、クメンヒドロキシペルオキシド等)等の水溶性過酸化物と、水溶性の無機もしくは有機還元剤(2価鉄塩、亜硫酸水素ナトリウム、アルコール、ジメチルアニリン等)とを併用するもの等が挙げられる。

25 樹脂(a)が縮合樹脂(例えば、ポリウレタン、エポキシ樹脂及びポリエステル)である場合、前駆体(a0)としては、後述の反応性基含有プレポリマー(α)と硬化剤(β)との組み合わせ等を用いることもできる。

ここで「反応性基」とは硬化剤 (β) と反応可能な基のことをいう。

この場合、前駆体 (a_0) を反応させて樹脂粒子 (A) を形成する方法としては、以下の①～③等が例示できる。

- 5 ① 反応性基含有プレポリマー (α)、硬化剤 (β) 及び必要により溶剤 (U) を含む油相を、水性媒体中に分散させ、加熱により反応性基含有プレポリマー (α) 及び硬化剤 (β) を反応させて樹脂 (a) からなる樹脂粒子 (A) を形成させる方法。
- 10 ② 反応性基含有プレポリマー (α) 又はその溶液を水性媒体中に分散させ、ここに水溶性の硬化剤 (β) を加え反応させて、樹脂 (a) からなる樹脂粒子 (A) を形成させる方法。
- ③ 反応性基含有プレポリマー (α) が水と反応して硬化するものである場合、反応性基含有プレポリマー (α) 又はその
- 15 溶液を水性媒体に分散させることで水と反応させて、(a) からなる樹脂粒子 (A) を形成させる方法。

反応性基含有プレポリマー (α) が有する反応性基と、硬化剤 (β) の組み合わせとしては、下記組合せ①及び組合せ②等が挙げられる。

- 20 組合せ①：活性水素含有基と反応可能な官能基を有する反応性基含有プレポリマー (α_1) と、脱離可能な化合物でブロック化されていてもよい活性水素含有化合物 (β_1) とからなる組合せ。

- 組合せ②：活性水素含有基を有する反応性基含有プレポリマー (α_2) と、活性水素含有基と反応可能な官能基を有する
- 25 硬化剤 (β_2) とからなる組合せ。

これらのうち、水中での反応率の観点等から、①の組合せが好ましい。

5 活性水素含有基と反応可能な官能基としては、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基、エポキシ基、酸無水物からなる基及び酸ハライド（酸クロライド、酸ブロマイド等）からなる基等が挙げられる。

これらのうち、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基及びエポキシ基が好ましく、更に好ましくはイソシアネート基及びブロック化イソシアネート基である。

10 尚、ブロック化イソシアネート基は、ブロック化剤によりブロックされたイソシアネート基のことをいう。

ブロック化剤としては、公知のブロック化剤が使用でき、例えば、オキシム〔アセトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、ジエチルケトオキシム、シクロペンタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム及びメチルエチルケトオキシム等〕；ラクタム〔 γ -ブチロラクタム、 ϵ -カプロラクタム及び γ -バレロラクタム等〕；炭素数1～20の脂肪族アルコール〔エタノール、メタノール及びオクタノール等〕；フェノール〔フェノール、*m*-クレゾール、キシレノール及び20 ニルフェノール等〕；活性メチレン化合物〔アセチルアセトン、マロン酸エチル及びアセト酢酸エチル等〕；塩基性窒素含有化合物〔N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、2-ヒドロキシピリジン、ピリジンN-オキサイド及び2-メルカプトピリジン等〕；及びこれらの2種以上の混合物等が25 挙げられる。

これらのうち、オキシムが好ましく、更に好ましくはメチ

ルエチルケトオキシムである。

反応性基含有プレポリマー (α) の骨格としては、ポリエーテル、ポリエステル、エポキシ樹脂及びポリウレタン等が使用できる。

- 5 これらのうち、ポリエステル、エポキシ樹脂及びポリウレタンが好ましく、更に好ましくはポリエステル及びポリウレタンである。

- 10 ポリエーテルとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリブチレンオキサイド及びポリテトラメチレンオキサイド等が挙げられる。

ポリエステルとしては、ジオール (1 1) とジカルボン酸 (1 3) の重縮合物、ポリラクトン (ε-カプロラクトンの開環重合物等) 等が挙げらる。

- 15 エポキシ樹脂としては、ビスフェノール (ビスフェノール A、ビスフェノール F 及びビスフェノール S 等) とエピクロルヒドリンとの付加縮合物等が挙げられる。

ポリウレタンとしては、ジオール (1 1) とポリイソシアネート (1 5) の重付加物、及びポリエステルとポリイソシアネート (1 5) の重付加物等が挙げられる。

- 20 ポリエステル、エポキシ樹脂又はポリウレタン等に反応性基を含有させる方法としては、特に制限はなく、例えば、以下の①及び②の方法が適用できる。

- ① ポリエステル、エポキシ樹脂又はポリウレタン等を構成する構成成分のうち、一つを過剰に用いることにより構成成分
25 の反応性基を残存させる方法。

② ポリエステル、エポキシ樹脂又はポリウレタン等を構成す

る構成成分のうち、一つを過剰に用いることにより構成成分の官能基を残存させ、更に残存した官能基と反応可能な官能基（反応性基）を含有する化合物を反応させる方法。

①の方法では、水酸基含有ポリエステルプレポリマー、カルボキシル基含有ポリエステルプレポリマー、酸ハライドからなる基を含有するポリエステルプレポリマー、水酸基含有エポキシ樹脂プレポリマー、エポキシ基含有エポキシ樹脂プレポリマー、水酸基含有ポリウレタンプレポリマー及びイソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマー等が得られる。

①の方法において、各構成成分の比率を例示すると、例えば、水酸基含有ポリエステルプレポリマーの場合、アルコール成分（ジオール（11）及びポリオール（12）等）とカルボン酸成分（ジカルボン酸（13）及びポリカルボン酸（14）等）の比率は、水酸基 $[\text{OH}]$ とカルボキシル基 $[\text{COOH}]$ の当量比 $[\text{OH}] / [\text{COOH}]$ として、 $2 / 1 \sim 1 / 1$ が好ましく、更に好ましくは $1.5 / 1 \sim 1 / 1$ 、特に好ましくは $1.3 / 1 \sim 1.02 / 1$ である。

カルボキシル基含有ポリエステルプレポリマー、酸ハライドからなる基を含有するポリエステルプレポリマー、水酸基含有ポリウレタンプレポリマー及びイソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマー等についても、構成成分の組成が変わるだけで好ましい比率は同様である。

②の方法では、①の方法で得られたプレポリマーに、ポリイソシアネートを反応させることでイソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ブロック化ポリイソシアネートを反応させることでブロック化イソシアネート基含有プレポリマー

が得られ、ポリエポキシドを反応させることでエポキシ基含有プレポリマーが得られ、酸無水物からなる基を2個以上有する化合物を反応させることで酸無水物からなる基を含有するプレポリマーが得られる。

- 5 ②の方法において、反応性基を有する化合物の使用量を例示すると、例えば、水酸基含有ポリエステルにポリイソシアネートを反応させてイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーを得る場合、水酸基含有ポリエステルとポリイソシアネートとの比率は、イソシアネート基 $[NCO]$ と水酸基
- 10 $[OH]$ の当量比 $[NCO] / [OH]$ として、 $5 / 1 \sim 1 / 1$ が好ましく、更に好ましくは $4 / 1 \sim 1.2 / 1$ 、特に好ましくは $2.5 / 1 \sim 1.5 / 1$ である。

他のプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで好ましい比率は同様である。

- 15 反応性基含有プレポリマー (α) 中に含有する反応性基の1分子当たり平均数は、 $1 \sim 3$ が好ましく、更に好ましくは $1.5 \sim 3$ 、特に好ましくは $1.8 \sim 2.5$ 個である。この範囲であると、硬化剤 (β) と反応させて得られる樹脂 (a) の機械的強度が高くなりやすい。

- 20 反応性基含有プレポリマー (α) の M_n は、 $500 \sim 30,000$ が好ましい。上限は、更に好ましくは $20,000$ 、特に好ましくは $10,000$ であり、下限は、更に好ましくは $1,000$ 、特に好ましくは $2,000$ である。

- 25 反応性基含有プレポリマー (α) の M_w は、 $1,000 \sim 50,000$ が好ましい。上限は、更に好ましくは $40,000$ 、特に好ましくは $20,000$ であり、下限は、更に好

ましくは 2, 0 0 0、特に好ましくは 4, 0 0 0 である。

活性水素基含有化合物 (β 1) としては、上記に例示した、
水、ジオール (1 1)、3 ~ 6 価又はそれ以上のポリオール
(1 2)、ジカルボン酸 (1 3)、3 ~ 4 価又はそれ以上の
5 ポリカルボン酸 (1 4)、ポリアミン (1 6) 及びポリチオ
ール (1 7) 等の他に、脱離可能な化合物でブロック化され
ていてもよいポリアミン、及び脱離可能な化合物でブロック
化されていてもよいポリオール等が挙げられる。

脱離可能な化合物でブロック化されたポリアミンとしては、
10 ポリアミン (1 6) と炭素数 3 ~ 8 のケトン (例えば、アセ
トン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等)
との脱水反応により得られるケチミン化合物、ポリアミン (1
6) と炭素数 2 ~ 8 のアルデヒド化合物 (例えば、ホルムアル
デヒド、アセトアルデヒド) との脱水反応により得られる
15 アルジミン化合物、並びにポリアミン (1 6) と炭素数 3 ~
8 のケトン又は炭素数 2 ~ 8 のアルデヒドとからなるエナミ
ン化合物又はオキサゾリジン化合物等が挙げられる。

これらのうち、ブロック化されていてもよいポリアミン、
ブロック化されていてもよいポリオール、及び水が好ましく、
20 更に好ましくはブロック化されていてもよいポリアミン及び
水、特に好ましくはポリアミン、ケチミン化合物及び水、最
も好ましくは 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、キシリ
レンジアミン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、ジ
エチレントリアミン、トリエチレンテトラミン及びこれらと
25 ケトンから得られるケチミン化合物、並びに水である。

樹脂粒子 (A) を製造するする際に、必要により活性水素

基含有化合物 ($\beta 1$) と共に反応停止剤 (βs) を用いることができる。反応停止剤を ($\beta 1$) と一定の比率で併用することにより、樹脂粒子 (A) を構成する樹脂 (a) の分子量の調整が行いやすい。

- 5 反応停止剤 (βs) としては、炭素数 1 ~ 40 のモノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン、モノエタノールアミン及びジエタノールアミン等) ; 炭素数 3 ~ 40 のモノアミンをブロックしたもの (ケチミン化合物等) ; 炭素数 1 ~ 40 のモノオール (メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール及びフェノール等) ; 炭素数 2 ~ 40 のモノメルカプタン (ブチルメルカプタン及びラウリルメルカプタン等) ; 炭素数 5 ~ 40 のモノイソシアネート (ブチルイソシアネート、ラウリルイソシアネート及びフェニルイソシアネート等) ; 炭素数 2 ~ 4
10 0 のモノエポキシド (ブチルグリシジルエーテル等) 等が挙げられる。

- 上記の組合せ② (活性水素含有基を有する反応性基含有プレポリマー ($\alpha 2$) と、活性水素含有基と反応可能な官能基を有する硬化剤 ($\beta 2$) という組合せ。) において、反応性
20 基含有プレポリマー (α) が有する活性水素含有基としては、アミノ基、水酸基 (アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基)、メルカプト基、カルボキシル基及びこれらが脱離可能な化合物 (ケトン及びアルデヒド等) でブロック化された有機基 (ケチミン含有基、アルジミン含有基、オキサゾリジ
25 ン含有基、エナミン含有基、アセタール含有基、ケタール含有基、チオアセタール含有基及びチオケタール含有基等) 等

が挙げられる。

これらのうち、アミノ基、水酸基及びこれらの基が脱離可能な化合物でブロック化された有機基が好ましく、更に好ましくは水酸基である。

- 5 活性水素含有基と反応可能な官能基を有する硬化剤 (β 2) としては、ポリイソシアネート (1 5)、ポリエポキシド (1 8)、ジカルボン酸 (1 3)、ポリカルボン酸 (1 4)、酸無水物からなる基を2個以上有する化合物及び酸ハライドからなる基を2個以上有する化合物等が挙げられる。
- 10 これらのうち、ポリイソシアネート及びポリエポキシドが好ましく、更に好ましくはポリイソシアネートである。

酸無水物からなる基を2個以上有する化合物としては、ピロメリット酸無水物及びポリ無水マレイン酸 (共) 重合体等が挙げられる。

- 15 酸ハライドからなる基を2個以上有する化合物としては、ジカルボン酸 (1 3) 又はポリカルボン酸 (1 4) の酸ハライド (酸クロライド、酸ブロマイド及び酸アイオダイド等) 等が挙げられる。

- 20 樹脂粒子 (A) を製造するする際に、必要により、活性水素含有基と反応可能な官能基を有する硬化剤 (β 2) と共に反応停止剤 (β s) を用いることができる。反応停止剤を (β 2) と一定の比率で併用することにより、樹脂粒子 (A) を構成する樹脂 (a) の分子量の調整が行いやすい。

- 25 硬化剤 (β) の使用量は、反応性基含有プレポリマー (α) 中の反応性基の当量 $[\alpha]$ と、硬化剤 (β) 中の活性水素含有基の当量との比 $[\alpha] / [\beta]$ として、 $1 / 2 \sim 2 / 1$ が

好ましく、更に好ましくは $1.5 / 1 \sim 1 / 1.5$ 、特に好ましくは $1.2 / 1 \sim 1 / 1.2$ である。

尚、硬化剤 (β) が水である場合、水は2価の活性水素含有基を有する化合物として取り扱う。

- 5 反応性基含有プレポリマー (α) と硬化剤 (β) との反応時間は、プレポリマー (α) の有する反応性基の種類と硬化剤 (β) との組み合わせによる反応性等により選択されるが、10分～40時間が好ましく、更に好ましくは30分～24時間、特に好ましくは30分～8時間である。

- 10 また、これらの反応温度は、 $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、更に好ましくは $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ である。

また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的には、例えばイソシアネートと活性水素化合物の反応の場合には、ジブチルチンラウレート及びジオクチルチンラ

- 15 ウレート等が挙げられる。

水性分散体 (I) を得るための前記①～⑦の方法における乳化剤及び分散剤としては、公知の界面活性剤 (S) 及び合成高分子分散剤 (H) 等を使用することができる。

- 20 界面活性剤 (S) を使用する場合、この使用量は、(a) 及び (a0) の重量に基づいて、 $0.0001 \sim 50\%$ が好ましく、更に好ましくは $0.0005 \sim 0.4\%$ 、特に好ましくは $0.001 \sim 0.3\%$ である。

- 25 合成高分子分散剤 (H) を使用する場合、この使用量は、(a) 及び (a0) の重量に基づいて、 $0.005 \sim 0.6\%$ が好ましく、さらに好ましくは $0.01 \sim 0.4\%$ 、特に好ましくは $0.02 \sim 0.3\%$ である。

更に、乳化又は分散の助剤として、可塑剤（L）等を併用することができる。

可塑剤（L）を使用する場合、この使用量は、（a）及び（a 0）の重量に基づいて、0.01～0.3%が好ましく、更に好ましくは0.02～0.25%、特に好ましくは0.03～0.2%である。

可塑剤（L）は、乳化分散の際に必要な応じて水中に加えても、樹脂（a）中に加えてもよい。

界面活性剤（S）としては、アニオン界面活性剤（S-1）、カチオン界面活性剤（S-2）、両性界面活性剤（S-3）及び非イオン界面活性剤（S-4）等が用いられる。尚、界面活性剤（S）は2種以上の界面活性剤を併用することができる。

アニオン界面活性剤（S-1）としては、カルボン酸又はその塩、硫酸エステル塩、カルボキシメチル化物の塩、スルホン酸塩及びリン酸エステル塩等が用いられる。

カルボン酸又はこの塩としては、炭素数8～22の飽和又は不飽和脂肪酸又はその塩が使用でき、例えば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸及びリシノール酸並びにヤシ油、パーム核油、米ぬか油及び牛脂などをケン化して得られる高級脂肪酸の混合物等が挙げられる。

この塩としては、これらのナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アンモニウム塩、4級アンモニウム塩及びアルカノールアミン塩（モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等）などの塩があげられる。

硫酸エステル塩としては、高級アルコール硫酸エステル塩（炭素数 8 ～ 18 の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩）、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩（炭素数 8 ～ 18 の脂肪族アルコールの EO 又は PO 1 ～ 10 モル付加物の硫酸エステル塩）、硫酸化油（炭素数 12 ～ 50 の天然の不飽和油脂又は不飽和のロウをそのまま硫酸化して中和したもの）、硫酸化脂肪酸エステル（不飽和脂肪酸（炭素数 6 ～ 40）の低級アルコール（炭素数 1 ～ 8）エステルを硫酸化して中和したもの）及び硫酸化オレフィン（炭素数 12 ～ 18 のオレフィンを硫酸化して中和したもの）等が使用できる。

塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アンモニウム塩、4 級アンモニウム塩及びアルカノールアミン塩（モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等）等が挙げられる。

高級アルコール硫酸エステル塩としては、例えば、オクチルアルコール硫酸エステル塩、デシルアルコール硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、ステアリルアルコール硫酸エステル塩、チーグラ触媒を用いて合成されたアルコール（例えば、商品名：ALFOL 1214：COND E A 社製）の硫酸エステル塩及びオキシソ法で合成されたアルコール（例えば、商品名：ドパノール 23、25、45、ダイヤドール 115-L、115 H、135：三菱化学製：、商品名：トリデカノール：協和発酵製、商品名：オキシコール 1213、1215、1415：日産化学製）の硫酸エステル塩等が挙げられる。

高級アルキルエーテル硫酸エステル塩としては、例えば、

ラウリルアルコール E O 2 モル付加物硫酸エステル塩及びオクチルアルコール E O 3 モル付加物硫酸エステル塩等が挙げられる。

5 硫酸化油としては、例えば、ヒマシ油、落花生油、オリーブ油、ナタネ油、牛脂及び羊脂などの硫酸化物の塩等が挙げられる。

硫酸化脂肪酸エステルとしては、例えば、オレイン酸ブチル及びリシノレイン酸ブチル等の硫酸化物の塩等が挙げられる。

10 硫酸化オレフィンとしては、例えば、商品名：ティーポール（シェル社製）等が挙げられる。

カルボキシメチル化物の塩としては、炭素数 8 ～ 16 の脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩及び炭素数 8 ～ 16 の脂肪族アルコールの E O 又は P O 1 ～ 10 モル付加物のカルボキシメチル化物の塩等が使用できる。

15 脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩としては、例えば、オクチルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、デシルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、ラウリルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、ドバノール 23 のカルボキシメチル化ナトリウム塩、トリデカノールカルボキシメチル化ナトリウム塩等が挙げられる。

脂肪族アルコールの E O 1 ～ 10 モル付加物のカルボキシメチル化物の塩としては、例えば、オクチルアルコール E O 3 モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、ラウリルアルコール E O 4 モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、
25 ドバノール 23 E O 3 モル付加物カルボキシメチル化ナトリ

ウム塩及びトリデカノール E O 5 モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩などが挙げられる。

スルホン酸塩としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸ジエステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、イゲボン T 型及びその他芳香環含有化合物のスルホン酸塩等が使用できる。

アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩等が挙げられる。

10 アルキルナフタレンスルホン酸塩としては、例えば、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩等が挙げられる。

スルホコハク酸ジエステル塩としては、例えば、スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルナトリウム塩などが挙げられる。

15 芳香環含有化合物のスルホン酸塩としては、アルキル化ジフェニルエーテルのモノ又はジスルホン酸塩及びスチレン化フェノールスルホン酸塩などが挙げられる。

リン酸エステル塩としては、高級アルコールリン酸エステル塩及び高級アルコール E O 付加物リン酸エステル塩等が使用できる。

20 高級アルコールリン酸エステル塩としては、例えば、ラウリルアルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩及びラウリルアルコールリン酸ジエステルナトリウム塩等が挙げられる。

25 高級アルコール E O 付加物リン酸エステル塩としては、例えば、オレイルアルコール E O 5 モル付加物リン酸モノエステルジナトリウム塩等が挙げられる。

カチオン界面活性剤（S-2）としては、第4級アンモニウム塩型界面活性剤及びアミン塩型界面活性剤等が使用できる。

第4級アンモニウム塩型界面活性剤としては、炭素数3～40の3級アミンと4級化剤（例えば、メチルクロライド、メチルブロマイド、エチルクロライド、ベンジルクロライド及びジメチル硫酸などのアルキル化剤並びにEOなど）との反応等で得られ、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジ
10 オクチルジメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド（塩化ベンザルコニウム）、セチル
ピリジニウムクロライド、ポリオキシエチレントリメチルアンモニウムクロライド及びステアラミドエチルジエチルメチ
15 ルアンモニウムメトサルフェートなどが挙げられる。

アミン塩型界面活性剤としては、1～3級アミンを無機酸（例えば、塩酸、硝酸、硫酸、ヨウ化水素酸、リン酸及び過塩素酸など）又は有機酸（酢酸、ギ酸、蔞酸、乳酸、グルコン酸、アジピン酸、炭素数2～24のアルキルリン酸、リン
20 ゴ酸及びクエン酸など）で中和すること等により得られる。

第1級アミン塩型界面活性剤としては、例えば、炭素数8～40の脂肪族高級アミン（例えば、ラウリルアミン、ステア
リルアミン、セチルアミン、硬化牛脂アミン及び、ロジンアミンなどの高級アミン）の無機酸塩又は有機酸塩及び低級
25 アミン（炭素数2～6）の高級脂肪酸（炭素数8～40、ステアリン酸、オレイン酸など）塩などが挙げられる。

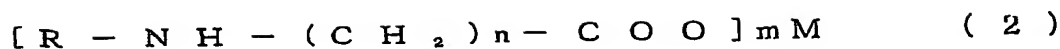
第2級アミン塩型界面活性剤としては、例えば炭素数4～40の脂肪族アミンのEO付加物などの無機酸塩又は有機酸塩が挙げられる。

また、第3級アミン塩型界面活性剤としては、例えば、炭素数4～40の脂肪族アミン（例えば、トリエチルアミン、エチルジメチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンなど）、脂肪族アミン（炭素数2～40）のEO（2モル以上）付加物、炭素数6～40の脂環式アミン（例えば、N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルヘキサメチレンイミン、N-メチルモルホリン及び1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）-7-ウンデセンなど）、炭素数5～30の含窒素ヘテロ環芳香族アミン（例えば、4-ジメチルアミノピリジン、N-メチルイミダゾール及び4, 4'-ジピリジルなど）の無機酸塩又は有機酸塩及びトリエタノールアミンモノステアレート、ステアラミドエチルジエチルメチルエタノールアミンなどの3級アミンの無機酸塩又は有機酸塩などが挙げられる。

両性界面活性剤（S-3）としては、カルボン酸塩型両性界面活性剤、硫酸エステル塩型両性界面活性剤、スルホン酸塩型両性界面活性剤及びリン酸エステル塩型両性界面活性剤などが使用できる。

カルボン酸塩型両性界面活性剤は、アミノ酸型両性界面活性剤、ペタイン型両性界面活性剤及びイミダゾリン型両性界面活性剤などが用いられる。アミノ酸型両性界面活性剤は、分子内にアミノ基とカルボキシル基を持っている両性界面活性剤であり、例えば、一般式（2）で示される化合物等が挙

げられる。



式中、Rは1価の炭化水素基；nは1又は2；mは1又は2；Mは水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムカチオン、アミンカチオン、アルカ
5 ノールアミンカチオンなどである。

一般式(2)で表される両性界面活性剤としては、例えば、アルキル(炭素数6～40)アミノプロピオン酸型両性界面活性剤(ステアリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ラウリ
10 ルアミノプロピオン酸ナトリウムなど)；アルキル(炭素数4～24)アミノ酢酸型両性界面活性剤(ラウリルアミノ酢酸ナトリウムなど)などが挙げられる。

ベタイン型両性界面活性剤は、分子内に第4級アンモニウム塩型のカチオン部分とカルボン酸型のアニオン部分を持
15 っている両性界面活性剤であり、例えば、アルキル(炭素数6～40)ジメチルベタイン(ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインなど)、炭素数6～40のアミドベタイン(ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタインなど)、アルキル(炭素数6～40)ジヒドロキ
20 シアルキル(炭素数6～40)ベタイン(ラウリルジヒドロキシエチルベタインなど)などが挙げられる。

イミダゾリン型両性界面活性剤としては、イミダゾリン環を有するカチオン部分とカルボン酸型のアニオン部分を持
25 っている両性界面活性剤であり、例えば、2-ウンデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどが挙げられる。

その他の両性界面活性剤として、例えば、ナトリウムラウロイルグリシン、ナトリウムラウリルジアミノエチルグリシン、ラウリルジアミノエチルグリシン塩酸塩、ジオクチルジアミノエチルグリシン塩酸塩などのグリシン型両性界面活性剤；ペンタデシルスルホタウリンなどのスルホベタイン型両性界面活性剤、スルホン酸塩型両性界面活性剤及びリン酸エステル塩型両性界面活性剤などが挙げられる。

非イオン界面活性剤（S-4）としては、AO付加型非イオン界面活性剤及び多価アルコール型非イオン界面活性剤などが使用できる。

AO付加型非イオン界面活性剤は、炭素数8～40の高級アルコール、炭素数8～40の高級脂肪酸又は炭素数8～40のアルキルアミン等に直接AO（炭素数2～20）を付加させるか、グリコールにAOを付加させて得られるポリアルキレングリコールに高級脂肪酸などを反応させるか、あるいは多価アルコールに高級脂肪酸を反応して得られたエステル化物にAOを付加させるか、高級脂肪酸アミドにAOを付加させることにより得られる。

AOとしては、たとえばEO、PO及びBOが挙げられる。これらのうち好ましいものは、EO及びEOとPOのランダム又はブロック付加物である。

AOの付加モル数としては10～50モルが好ましく、該AOのうち50～100%がEOであるものが好ましい。

AO付加型非イオン界面活性剤としては、例えば、オキシアルキレンアルキルエーテル（アルキレンの炭素数2～24、アルキルの炭素数8～40）（例えば、オクチルアルコール

E O 2 0 モル付加物、ラウリルアルコール E O 2 0 モル付加物、ステアリルアルコール E O 1 0 モル付加物、オレイルアルコール E O 5 モル付加物、ラウリルアルコール E O 1 0 モル P O 2 0 モルブロック付加物など) ; ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル (アルキレンの炭素数 2 ~ 2 4、高級脂肪酸の炭素数 8 ~ 4 0) (例えば、ステアリル酸 E O 1 0 モル付加物、ラウリル酸 E O 1 0 モル付加物など) ; ポリオキシアルキレン多価アルコール高級脂肪酸エステル (アルキレンの炭素数 2 ~ 2 4、多価アルコールの炭素数 3 ~ 4 0、高級脂肪酸の炭素数 8 ~ 4 0) (例えば、ポリエチレングリコール (重合度 2 0) のラウリン酸ジエステル、ポリエチレングリコール (重合度 2 0) のオレイン酸ジエステル、ポリエチレングリコール (重合度 2 0) のステアリン酸ジエステルなど) ; ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル (アルキレンの炭素数 2 ~ 2 4、アルキルの炭素数 8 ~ 4 0) (例えば、ノニルフェノール E O 4 モル付加物、ノニルフェノール E O 8 モル P O 2 0 モルブロック付加物、オクチルフェノール E O 1 0 モル付加物、ビスフェノール A・E O 1 0 モル付加物、ジノニルフェノール E O 2 0 モル付加物、スチレン化フェノール E O 2 0 モル付加物など) ; ポリオキシアルキレンアルキルアミノエーテル (アルキレンの炭素数 2 ~ 2 4、アルキルの炭素数 8 ~ 4 0) 及び (例えば、ラウリルアミン E O 1 0 モル付加物、ステアリルアミン E O 2 0 モル付加物など) ; ポリオキシアルキレンアルカノールアミド (アルキレンの炭素数 2 ~ 2 4、アミド (アシル部分) の炭素数 8 ~ 2 4) (例えば、ヒドロキシエチルラウリン酸アミドの

EO 10 モル付加物、ヒドロキシプロピルオレイン酸アミドの EO 20 モル付加物、ジヒドロキシエチルラウリン酸アミドの EO 10 モル付加物など）が挙げられる。

5 多価アルコール型非イオン界面活性剤としては、多価アルコール脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステル AO 付加物、多価アルコールアルキルエーテル及び多価アルコールアルキルエーテル AO 付加物等が使用できる。多価アルコールの炭素数としては 3 ~ 24、脂肪酸の炭素数としては 8 ~ 40、AO の炭素数としては 2 ~ 24 である。

10 多価アルコール脂肪酸エステルとしては、例えば、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールモノオレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンジラウレート、ソルビタンジオレート及びショ糖モノステアレートなど
15 などが挙げられる。

多価アルコール脂肪酸エステル AO 付加物としては、例えば、エチレングリコールモノオレート EO 10 モル付加物、エチレングリコールモノステアレート EO 20 モル付加物、トリメチロールプロパンモノステアレート EO 20 モル PO
20 10 モルランダム付加物、ソルビタンモノラウレート EO 10 モル付加物、ソルビタンモノステアレート EO 20 モル付加物、ソルビタンジステアレート EO 20 モル付加物及びソルビタンジラウレート EO 12 モル PO 24 モルランダム付加物などが挙げられる。

25 多価アルコールアルキルエーテルとしては、例えば、ペンタエリスリトールモノブチルエーテル、ペンタエリスリトール

ルモノラウリルエーテル、ソルビタンモノメチルエーテル、ソルビタンモノステアリルエーテル、メチルグリコシド及びラウリルグリコシドなどが挙げられる。

多価アルコールアルキルエーテル A O 付加物としては、例えば、ソルビタンモノステアリルエーテル E O 1 0 モル付加物、メチルグリコシド E O 2 0 モル P O 1 0 モルランダム付加物、ラウリルグリコシド E O 1 0 モル付加物及びステアリルグリコシド E O 2 0 モル P O 2 0 モルランダム付加物などが挙げられる。

10 合成高分子分散剤 (H) としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン及び水溶性ポリウレタン (ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール等とポリイソシアネートの反応生成物等) などが挙げられる。

15 水性分散体 (I) を得るための前記 ①～⑦の方法における溶剤 (U) としては、芳香族炭化水素溶剤 (例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン及びテトラリン等) ; 脂肪族又は脂環式炭化水素溶剤 (例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ミネラルスピリット及びシクロヘキサン等) ; ハロゲン溶剤 (例えば、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、四塩化炭素、トリクロロエチレン及びパークロロエチレンなど) ; エステル又はエステルエーテル溶剤 (例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート及びエチルセロソ
20 ルブアセテートなど) ; エーテル溶剤 (例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセロソル
25

ブ、ブチルセロソルブ及びプロピレングリコールモノメチル
エーテルなど）；ケトン溶剤（例えば、アセトン、メチルエ
チルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-n-ブチルケト
ン及びシクロヘキサノンなど）；アルコール溶剤（例えば、
5 メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノ
ール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、
2-エチルヘキシルアルコール及びベンジルアルコールな
ど）；アミド溶剤（例えば、ジメチルホルムアミド及びジメ
チルアセトアミドなど）；スルホキシド溶剤（例えば、ジメ
10 チルスルホキシドなど）；複素環式化合物溶剤（例えば、N
-メチルピロリドンなど）；及びこれらの2種以上の混合溶
剤等が挙げられる。

溶剤のうち、脱溶剤する際の除去容易性の観点等から、芳
香族炭化水素溶剤、ハロゲン溶剤、エステル又はエステルエ
15 ーテル溶剤、ケトン溶剤、アルコール溶剤が好ましく、更に
好ましくはエステル又はエステルエーテル溶剤、ケトン溶剤
及びアルコール溶剤である。

可塑剤（L）としては、何ら限定されず、前記の（L1）
～（L5）及びこれらの混合物等が用いられる。好ましい範
20 囲も前記と同様である。

樹脂（a）100部に対する水性媒体の使用量は、50～
2000部が好ましく、更に好ましくは100～1000部、
特に好ましくは100～500部である。この範囲未満では
（a）の分散状態が悪くなる傾向があり、この範囲を超える
25 と経済的に好ましくない傾向がある。

尚、水性媒体としては、水を必須構成成分とする液体であ

れば制限なく使用でき、水、溶剤の水溶液、界面活性剤（S）の水溶液、合成高分子分散剤（H）の水溶液及びこれらの混合物等が用いることができる。

溶剤としては、例えば、上記の溶剤（U）のうち、エステル又はエステルエーテル溶剤、エーテル溶剤、ケトン溶剤、アルコール溶剤、アミド溶剤、スルホキシド溶剤、複素環式化合物溶剤及びこれらの2種以上の混合溶剤等が挙げられる。

溶剤を含有する場合、溶剤の含有量は、水性媒体の重量に基づいて、1～80%が好ましく、更に好ましくは2～70%、特に好ましくは5～30%である。

界面活性剤（S）を使用する場合、この含有量は、水性媒体の重量に基づいて、0.001～0.3%が好ましく、更に好ましくは0.005～0.2%、特に好ましくは0.01～0.15%である。

合成高分子分散剤（H）を使用する場合、この含有量は、水性媒体の重量に基づいて、0.0001～0.2%が好ましく、更に好ましくは0.0002～0.15%、特に好ましくは0.0005～0.1%である。

樹脂（a）及び／又は前駆体（a0）を水性媒体に分散させる際、（a）及び（a0）は、液体又は溶液状であることが好ましい。樹脂（a）及び（a0）が常温で固体である場合には、融点以上の高温下で液体の状態で分散させたり、（a）及び（a0）を前記溶剤（U）に溶解させた溶液を用いてもよい。

溶剤（U）を使用する場合、樹脂（a）及び前駆体（a0）の種類等によって異なるが、（a）又は（a0）とのSP値

の差が 3 以下である溶剤が好ましい。

樹脂 (a)、前駆体 (a 0) 及びこれらの溶剤溶液の粘度は、粒径均一性の観点から、10～5 万 mPa・s が好ましく、更に好ましくは 100～3 万 mPa・s、特に好ましくは 200～2 万 mPa・s である。

尚、上記及び以下において粘度は、ローター式粘度計（例えば、BL 型粘度計、BM 型粘度計、BH 型粘度計、東京計器社製）を用いて、温度 25℃ で測定される値である。

分散時の温度としては、0～150℃ が好ましく、更に好ましくは 5～98℃、特に好ましくは 10～60℃ である。尚、100℃ を越える場合は加圧下での温度を示す。

溶媒を用いる場合の樹脂の濃度は、溶液の粘度が、上記の適切な範囲になるように設定すればよいが、好ましくは 5～95%、さらに好ましくは 10～90%、特に好ましくは 20～80% である。

本発明の樹脂粒子の製造方法は、上記の様にして得られた樹脂粒子 (A) を含有する分散体 (I) に増粘剤 (V) を添加して増粘して得られた水性分散体 (II) に剪断力を加える工程と、該工程の後に、水性分散体を減粘させる工程とを含むことを特徴とする。

増粘剤 (V) としては、水溶性天然高分子〔例えば多糖類系天然高分子又は動物系天然高分子等〕、水溶性半合成高分子〔例えばセルロース系半合成高分子、デンプン系半合成高分子及びアルギン酸系半合成高分子等〕及び、水溶性合成高分子〔例えばアクリル酸系 (共) 重合体の塩、ビニルエーテル系 (共) 重合体及びアクリルアミド系 (共) 重合体〕が挙

げられる。

水溶性天然高分子としては、特に限定されないが、例えば多糖類系天然高分子（プルラン、グアーガム、ローカストビーンガム、アラビアゴム及びデンプン等）及び動物系天然高分子（ゼラチン及びカゼイン等）が挙げられる。

水溶性半合成高分子としては、特に限定されないが、例えばセルロース系半合成高分子（メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース及びカルボキシメチルセルロースナトリウム等）、デンプン系半合成高分子（可溶性デンプン、カルボキシメチルデンプン、メチルデンプン及びカチオン化デンプン等）、及びアルギン酸系半合成高分子（アルギン酸塩、キチン及びキトサン等）が挙げられる。

水溶性合成高分子増粘剤は、公知の重合方法で公知の触媒等を用いて得ることができる。

アクリル酸系（共）重合体としては、アクリル酸の重合体及びアクリル酸とその他のモノマーの共重合体が挙げられる。その他のモノマーとしては前記ビニルモノマー（１）～（１０）が使用できる。共重合体中のアクリル酸の含有量は、通常６０％以上である。

アクリル酸系（共）重合体の塩としては、アルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）、アンモニウム塩、アミン塩又は４級アンモニウム塩が挙げられる。アミン塩としては、アミン化合物であれば特に限定されないが、例えば、１級アミン塩（エチルアミン塩、ブチルアミン塩、オクチルアミン

塩等)、2級アミン(ジエチルアミン塩、ジブチルアミン塩等)、3級アミン(トリエチルアミン塩、トリブチルアミン塩等)が挙げられる。4級アンモニウム塩としては、テトラエチルアンモニウム塩、トリエチルラウリルアンモニウム塩、
5 テトラブチルアンモニウム塩、トリブチルラウリルアンモニウム塩等が挙げられる。

ビニルエーテル系(共)重合体としては、炭素数3~6のビニルアルキルエーテル(ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル及びビニルブチルエーテル等)、
10 ビニルアルコールのEO付加物、ビニルアルコールとポリエチレングリコールを前記ポリイソシアネート(15)でジョイントしたウレタン変性ビニルエーテル及びこれらの併用の(共)重合体が挙げられる。

アクリルアミド系(共)重合体としては、アクリルアミド、
15 N-アルキル(アルキルの炭素数1~4)アクリルアミド(N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド及びN-ブチルアクリルアミド等)、N,N-ジアルキル(アルキルの炭素数1~4)アクリルアミド(N,N-ジメチル
20 アクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジプロピルアクリルアミド、N,N-ジイソプロピルアクリルアミド及びN,N-ブチルアクリルアミド等)及びこれらの併用の(共)重合体、並びにアクリルアミド、N-アルキル(アルキルの炭素数1~4)アクリルアミド、N,N-
25 ジアルキル(アルキルの炭素数1~4)アクリルアミド及びこれらの併用とアクリル酸との共重合体の塩等が挙げられる。

アクリル酸を併用する場合の共重合体中のアクリル酸の含有量は、通常40%未満である。

アクリル酸を併用する場合の共重合体の塩としては、前記アクリル酸系（共）重合体の塩と同様のものが挙げられる。

5 これら水溶性合成高分子増粘剤のMwは、好ましくは1,000～10,000,000、更に好ましくは2,000～1,000,000である。

10 これらの（V）のうち、セルロース系半合成高分子、アクリル酸系（共）重合体の塩、及びビニルエーテル系（共）重合体が好ましく、更に好ましくはアクリル酸系重合体のナトリウム塩、ヒドロキシエチルセルロース、及びカルボキシメチルセルロースであり、特に好ましくはカルボキシメチルセルロースである。

15 増粘剤（V）の添加量は、（V）の種類にもよるが、水性分散体（I）の重量に基づき、0.0001～10%が好ましく、更に好ましくは0.001～5%、特に0.01～2%である。

20 増粘した水性分散体（II）の粘度（25℃）は、300～100000mPa・sであることが好ましい。下限は、更に好ましくは1000mPa・s、特に2000mPa・sであり、上限は、更に好ましくは60000mPa・s、特に20000mPa・sである。（II）の粘度がこの範囲にあることにより、剪断力を加えて樹脂粒子の形状を変形する際の時間を短縮することができ、また、変形後に球状に
25 戻りにくく、変形後の形状が安定した分散体を得ることができる。

水性分散体（I I）に剪断力を加えて樹脂粒子（A）の形状を変形する方法は、特に限定されず、公知の方法が使用できる。

5 剪断力を加える際の装置としては、一般に攪拌機／又は分散機として市販されているものであれば特に限定されず使用でき、市販の商品名を示すと、例えば、ホモジナイザー（I K A 社製）、ポリトロン（キネマティカ社製）及びT Kオートホモミキサー（特殊機化工業社製）等のバッチ式分散機；
10 エバラマイルダー（在原製作所社製）、T Kフィルミックス、T Kパイプラインホモミキサー（特殊機化工業社製）、コロイドミル（神鋼パンテック社製）、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機（三井三池化工機社製）、キャピトロン（ユーロテック社製）及びファインフローミル（太平洋機工社製）等の連続式分散機；マイクロフルイダイザー（みずほ工業社
15 製）、ナノマイザー（ナノマイザー社製）及びA P Vガウリン（ガウリン社製）等の高圧分散機；膜分散機（冷化工業社製）等の膜分散機；パイプロミキサー（冷化工業社製）等の振動式分散機；並びに超音波ホモジナイザー（ブランソン社製）等の超音波分散機等が挙げられる。

20 これらのうち、均一な剪断力を付与する観点で、A P Vガウリン、ホモジナイザー、T Kオートホモミキサー、エバラマイルダー、T Kフィルミックス及びT Kパイプラインホモミキサーが好ましく、更に好ましくは、T Kオートホモミキサー、エバラマイルダー、T Kフィルミックス及びT Kパイ
25 プラインホモミキサー、特に好ましくはT Kオートホモミキサー、T Kフィルミックス及びT Kパイプラインホモミキサ

一である。

剪断力を加える際の温度は特に限定されないが、樹脂粒子の変形容易性及び樹脂粒子の合着防止の観点から、0～60℃が好ましく、更に好ましくは5～50℃、特に10～450℃である。

剪断力を加える時間は剪断力を加える装置により異なり、特に限定されないが、樹脂粒子の変形容易性及び生産性の観点から、0.01秒～6時間が好ましく、更に好ましくは0.01秒～1時間、特に0.01秒～50分、最も好ましくは100.1秒～20分である。

剪断力は、水性分散体（I I）の粘度、剪断力を加える時間及びその際の温度により異なり、適宜選択することができるが、樹脂粒子の変形の容易性及び粒径制御の容易性の観点から、例えば前記に例示した剪断力を加える装置において、15回転数10～50000rpmで剪断力を加えることが好ましい。下限は、更に好ましくは100rpm、特に500rpmであり、上限は、更に好ましくは20000rpm、特に10000rpmである。

剪断力を加えた後の減粘工程で水系分散体を減粘する方法20としては、次の①～③の方法、及びこれらの併用が挙げられる。

①水系分散体のpHを調製することにより減粘する方法。

②水系分散体に減粘させうる減粘剤（E）を投入し減粘する方法。

25 ③水系分散体の温度を調整して減粘する方法。

①の水系分散体のpHを調製する方法においては、増粘剤

の種類及び目標とする減粘後の粘度によって適宜 pH の範囲を選択すればよいが、pH の好ましい範囲は 1 ～ 9 であり、更に好ましくは 1 ～ 6 、特に 2 ～ 4 である。pH 調整には、無機酸〔ハロゲン化水素酸（フッ化水素酸、塩酸及び臭化水素酸等）、硫酸、硝酸、リン酸及び過塩素酸等〕及び有機酸（酢酸、シュウ酸及び炭酸等）を、必要により水溶液（例えば 2 ～ 40 %）として添加するのが好ましい。これらの中で更に好ましくは無機酸（水溶液）であり、特に好ましくは塩酸水溶液及びリン酸水溶液である。①の方法は、増粘剤（V）として水溶性合成高分子を用いた場合に好適である。

②の減粘方法で使用する減粘剤（E）としては、増粘剤の種類及び目標とする減粘後の粘度によるが、酵素、無機酸塩、及び有機酸塩が挙げられる。

酵素は、増粘剤（V）として水溶性天然高分子及び／又は水溶性半合成高分子を用いた場合に好適であり、例えば、 α -グリカナーゼ（アミラーゼ、デキストラナーゼ及びプルラーゼ等）及び β -グリカナーゼ（セルラーゼ、 β -1, 3-グルカナーゼ及びキチナーゼ）が挙げられる。これらの酵素は、2 種以上を併用することができる。

無機酸塩、有機酸塩としては、特に限定されないが、上記無機酸又は有機酸のアルカリ金属（ナトリウム及びカリウム等）及びアルカリ土類金属（マグネシウム及びカルシウム等）の塩等が挙げられる。

酵素の添加量は、水性分散体（II）の重量に対して、生産性（減粘時間）及び生産コストの観点から、0.000001 ～ 1 % が好ましく、更に好ましくは 0.0000005 ～

0.1%、特に0.00001~0.01%である。

無機酸又は有機酸の塩の添加量は、特に限定されないが、減粘効果とコストの観点より、水性分散体の重量に基づき、0.0001~15%が好ましく、更に好ましくは0.001~10%、特に0.01~5%である。

③の温度により減粘する方法は、特に増粘剤の増粘効果に温度依存性がある場合に有効であり、例えばアクリアミド系（共）重合体を増粘剤として使用した場合、温度を下げることにより減粘することができる。

10 これら①~③の方法の中で、好ましいのは①および②の方法であり、更に好ましくは、減粘速度が速いことから、②の中でも酵素を用いる方法である。

減粘した水性分散体の粘度（25℃）は、200 mPa・s以下であることが好ましい。上限は、更に好ましくは100 mPa・s、特に60 mPa・sであり、下限は、好ましくは10 mPa・sである。減粘した水性分散体の粘度がこの範囲にあることにより、樹脂粒子（B）を得るまでの工程における取り扱い性、及び必要により行われる後述の洗浄工程における洗浄性が良好である。

20 減粘工程の温度は特に限定されないが、生産性及び減粘効果の観点から、5~40℃が好ましく、更に好ましくは10~35℃、特に20~30℃である。

減粘工程の時間は特に限定されないが、生産性の観点から、3時間以下が好ましく、更に好ましくは1.5時間以下、特に0.5~20分である。

水性分散体（I）の製造時に溶剤を使用した場合の溶剤除

去の方法としては、例えば加熱による脱溶剤、減圧下での脱溶剤、水洗による脱溶剤及びこれらの組み合わせで脱溶剤を行う方法が例示できる。

5 使用した増粘剤（V）及び界面活性剤（S）が、樹脂粒子（B）を使用する用途で物性上悪影響を与える場合は、これらの添加剤を除去することが好ましい。

10 除去する方法としては、水性分散体を遠心分離器、スパクラフィルター及び／又はフィルタープレス等により固液分離し、得られた樹脂粒子に水を加えて同様に固液分離することを繰り返す方法等が挙げられる。

上記製造方法によって得られる樹脂粒子（B）の水性分散液は、固液分離（必要に応じて水等を加え固液分離を繰り返す）した後、乾燥して水性媒体を除去することによって、本発明の樹脂粒子（B）を得ることができる。

15 水性媒体を除去する方法としては、以下の①～③及びこれらの組合せの方法等が適用できる。

①水性分散体を減圧下又は常圧下で乾燥する方法。

②遠心分離器、スパクラフィルター及び／又はフィルタープレスなどにより固液分離し、得られた固体を乾燥する方法。

20 ③水性分散体を凍結させて乾燥させる方法（いわゆる凍結乾燥）。

上記①及び②の方法において、乾燥機としては、流動層式乾燥機、減圧乾燥機及び循風乾燥機等公知の設備を用いて行うことができる。

25 また、必要に応じ、風力分級器又はふるい等を用いて分級し、所定の粒度分布とすることもできる。

上記本発明の製造方法により得られる樹脂粒子（B）の扁平度は、形状係数（ $S F - 1$ ）により表される。（B）の（ $S F - 1$ ）は110～800が好ましい。上限は、更に好ましくは500、より更に好ましくは400、特に好ましくは300、より特に好ましくは250、最も好ましくは200であり、下限は、更に好ましくは120、特に好ましくは130、最も好ましくは140である。以上の範囲にあると、樹脂粒子の用途によって以下のような有利な効果が得られる。

すなわち、例えば、樹脂粒子を塗料用又はコーティング剤用添加剤として用いる場合、溶剤又は水性媒体に分散した場合に、著しいチクソトロピー性を示しやすいため、塗料及びコーティング剤等の流動性改良剤として特に有用である。また、塗膜形成時に樹脂粒子の長径方向に揃った配列をとるため、塗膜形成時のフクレ現象の抑制、艶、光沢の向上等の効果を発揮しやすい。

尚、塗料用又はコーティング剤用添加剤として用いる場合、（ $S F - 1$ ）は110～800が好ましく、上限は、更に好ましくは500、特に好ましくは300であり、下限は、更に好ましくは120、特に好ましくは130、最も好ましくは140である。

また、化粧品用添加剤（口紅、ファウンデーション等）、スラッシュ成型用樹脂又はホットメルト接着剤として用いる場合、化粧品に配合した場合には、皮膚へ塗布する際に滑らかな感触を与えやすい。スラッシュ成型用樹脂又はホットメルト接着剤として用いる場合、塗工時の粉流れ性及び粉切れ性が向上しやすい。

尚、化粧品用添加剤（口紅、ファウンデーション等）、ス
ラッシュ成型用樹脂又はホットメルト接着剤として用いる場
合、（SF-1）は110～500が好ましく、上限は、更
に好ましくは300、特に好ましくは200であり、下限は
5 更に好ましくは120、特に好ましくは130、最も好まし
くは140である。

また、電子写真、静電記録及び静電印刷等に用いられるト
ナーとして用いる場合、クリーニングブレードでのクリーニ
ング性が良好となりやすい。

10 尚、電子写真、静電記録及び静電印刷等に用いられるトナ
ーとして用いる場合、（SF-1）は110～400が好ま
しく、上限は、更に好ましくは300、特に好ましくは25
0であり、下限は、更に好ましくは120、特に好ましくは
130、最も好ましくは140である。

15 本発明において、形状係数（SF-1）は、電子顕微鏡（例
えば、日立製作所製FE-SEM（S-800）等が挙げら
れ、以下同様である。）を用い倍率500倍に拡大した樹脂
粒子の像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報
はインターフェースを介して画像解析装置〔例えば、nex
20 us NEW CUBE ver. 2.5（NEXUS社製）及
びLuzex III（ニコレ社製）等が挙げられ、以下同様
である。〕に導入し解析を行い、数式（1）より算出し得ら
れた値である。

$$25 \quad (SF-1) = 100 \pi L^2 / 4 S \quad (1)$$

〔式中、 L は樹脂粒子の絶対最大長を示し、 S は樹脂粒子の投影面積を示す。〕

上記本発明の樹脂粒子の製造方法により得られた樹脂粒子（ B ）の体積平均粒径（ D_v ）は、 $0.1 \sim 300 \mu m$ が好ましく、更に好ましくは $0.5 \sim 250 \mu m$ 、特に好ましくは $1 \sim 200 \mu m$ である。 D_v がこの範囲であると、樹脂粒子（ B ）の（ $SF-1$ ）が前記好ましい範囲となりやすい。

尚、体積平均粒径は、レーザー式粒度分布測定装置〔例えば、商品名：LA-920（堀場製作所製）や商品名：マルチタイザーIII（コールター社製）〕を用い測定できる。

樹脂粒子（ B ）の粉体流動性を向上させたい場合には、樹脂粒子（ B ）のBET値比表面積が $0.5 \sim 8 m^2/g$ であるのが好ましく、更に好ましくは $0.7 \sim 5 m^2/g$ である。

尚、BET比表面積は、比表面積計（例えば、商品名：QUANTASORB、ユアサアイオニクス社製）を用いて測定（測定ガス： $He/Kr = 99.9/0.1 vol\%$ 、検量ガス：窒素）することができる。

同様に粉体流動性の観点から、樹脂粒子（ B ）の表面平均中心線粗さ（ R_a ）が $0.01 \sim 0.8 \mu m$ であるのが好ましく、更に好ましくは $0.1 \sim 0.7 \mu m$ である。

尚、（ R_a ）は、粗さ曲線とその中心線との偏差の絶対値を算術平均した値を意味し、例えば、走査型プローブ顕微鏡システム（例えば、東陽テクニカ製）で測定することができる。

25 本発明の樹脂粒子（ B ）は、塗料用添加剤、コーティング剤用添加剤、粉体塗料、化粧品用添加剤、スラッシュ成形用

樹脂、液晶ディスプレイ等の電子部品製造用スプレー、電子測定機器の標準粒子、電子写真、静電記録及び静電印刷等に用いられるトナー、ホットメルト接着剤、並びにその他成形材料等として最適である。

5

実施例

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

< 製造例 1 >

10 攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、ポリカプロラク
トンジオール (Mn 2000) 787部、ポリエーテルジ
オール (Mn 4000、EO含量50重量%、PO含量50
重量%) 800部を仕込み、120℃で減圧脱水した。脱水
後の水分は0.05%であった。60℃まで冷却後、HDI
15 55.5部、水添MDI 65.5部及びジブチル錫ジラウレ
ート0.6部を投入し、80℃で5時間反応を行い、合成高
分子分散剤(1)を得た。

合成高分子分散剤(1)1部及び水200部を混合・攪拌
し、乳白色の分散液(1)を得た。

20 < 製造例 2 >

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、ヒドロキシル
価が56のポリカプロラクトンジオール[「プラクセルL2
20AL」、ダイセル化学工業社製]2000部を投入し、
110℃に加熱して3mmHgの減圧下で1時間脱水を行っ
25 た。続いてIPDIを457部投入し、110℃で10時間
反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレ

ポリマー（１）を得た。ウレタンプレポリマー（１）のＮＣ
Ｏ含量は３．６％であった。

< 製造例 ３ >

5 攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、エチレンジア
ミン５０部とメチルイソブチルケトン５０部を仕込み、５
０℃で５時間反応を行い、ケチミン化合物〔硬化剤（１）〕
を得た。

< 製造例 ４ >

10 攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、酢酸エチル１
００部を投入し、アジピン酸５０部とエチレングリコール５
５部を仕込み、トリブチルチタネート０．０５部加え、１７
０℃で７時間反応を行い、ポリエステル溶液（１）を得た。

< 製造例 ５ >

15 攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水６８３部、
メタクリル酸ＥＯ付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレ
ミノールＲＳ－３０、三洋化成工業製）１１部、スチレン８
３部、メタクリル酸８３部、アクリル酸ブチル１１０部、過
硫酸アンモニウム１部を仕込み、４００回転／分で１５分間
攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。

20 この乳濁液を加熱して７５℃まで昇温し５時間反応させた。
さらに、１％過硫酸アンモニウム水溶液を３０部加え、７５℃
で５時間熟成してビニル樹脂（スチレン－メタクリル酸－ア
クリル酸ブチル－メタクリル酸ＥＯ付加物硫酸エステルのナ
トリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液（１）〕
25 を得た。

微粒子分散液（１）をＬＡ－９２０で測定した体積平均粒

径は、 $0.10\mu\text{m}$ であった。微粒子分散液（１）の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T_g は 57°C であった。

< 製造例 6 >

- 5 水 990 部、微粒子分散液（１） 83 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5% 水溶液（「エレミノール MON-7」、三洋化成工業製） 52 部、酢酸エチル 90 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを水相（１）とする。

10 < 製造例 7 >

- 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A・EO 2 モル付加物 220 部、ビスフェノール A・PO 3 モル付加物 561 部、テレフタル酸 218 部、アジピン酸 48 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、
15 常圧で 230°C で 8 時間反応し、さらに $10\sim 15\text{mmHg}$ の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 45 部を入れ、 180°C 、常圧で 2 時間反応し、ポリエステル（１）を得た。ポリエステル（１）は、 $M_n 2500$ 、重 $M_w 6700$ 、 $T_g 43^\circ\text{C}$ 、酸価 25 であった。

20 < 製造例 8 >

- 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A・EO 2 モル付加物 682 部、ビスフェノール A・PO 2 モル付加物 81 部、テレフタル酸 283 部、無水トリメリット酸 22 部およびジブチルチンオキサイド 2
25 部を入れ、常圧で 230°C で 8 時間反応し、さらに $10\sim 15\text{mmHg}$ の減圧で 5 時間反応し、中間体ポリエステル（１）

を得た。中間体ポリエステル（１）は、 M_n 2100、 M_w 9500、 T_g 55℃、酸価 0.5、水酸基価 49であった。

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステル（１）411部、イソホロンジイソシアネート89部、酢酸エチル500部を入れ100℃で5時間反応し、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（２）を得た。ウレタンプレポリマー（２）の遊離イソシアネート重量％は、1.53%であった。

< 製造例 9 >

10 攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン170部とメチルエチルケトン75部を仕込み、50℃で5時間反応を行い、ケチミン化合物2〔硬化剤（２）〕を得た。

< 実施例 1 >

15 ビーカー内に、製造例2および3で得られた、ウレタンプレポリマー（１）140部、硬化剤（１）5部及び酢酸エチル50部を混合しておき、水465部及びドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩3部を添加した後、TKホモミキサー（特殊機化製）を使用し、回転数12000rpmで20 5℃で1分間混合し、水性分散体（X1-1）を得た。

（X1-1）100部に、ポリアクリル酸ナトリウム共重合体（カーボポール、BFGoodrich社製）1.5部を添加し、TKホモミキサーにて回転数2500rpmで、25℃で8分間攪拌を行い、分散体（X1-2）を得た。（X1-2）の粘度は5300mPa・sであった。更に、塩酸25 10%水溶液0.1部を添加して25℃で5分間攪拌し、（X

1-3)を得た。(X1-3)のpHは3.5であり、粘度は60 mPa・sであった。

(X1-3) 100部を遠心分離し、更に水60部を加えて遠心分離して固液分離する工程を2回繰り返した後、35℃で1時間乾燥して樹脂粒子(Y-1)を得た。(Y-1)の物性値を表1に示す。

<実施例2>

実施例1で得られた水性分散体(X1-1) 100部に、ポリビニルエーテル共重合体(SNシックナー621N、サンノプロコ社製) 4部を添加し、TKホモミキサーにて回転数2500 rpmで、25℃で8分間攪拌を行い、分散体(X2-2)を得た。(X2-2)の粘度は4000 mPa・sであった。更に、リン酸30%水溶液0.15部を添加して25℃で5分間攪拌し、(X2-3)を得た。(X2-3)のpHは4.0であり、粘度は55 mPa・sであった。

(X2-3) 100部を遠心分離し、更に水60部を加えて遠心分離して固液分離する工程を2回繰り返した後、35℃で1時間乾燥して樹脂粒子(Y-2)を得た。(Y-2)の物性値を表1に示す。

<実施例3>

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、スチレン化フェノールEO付加物(エレミノールHB-12、三洋化成工業社製) 48部とビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピコート828、油化シェル社製) 241部を投入し均一に溶解させた。

次いで、攪拌下で反応容器に水を滴下した。水を31部投

入したところで、反応容器内容物が乳化して乳白色となった。
更に水を236部滴下し、分散体を得た。

この分散体を加熱して73℃まで昇温した後、エチレンジ
アミン20部及び水446部の混合溶液を反応容器内の温度
5 を73℃に維持しながら2時間かけて滴下した。

滴下後、73℃で4時間、90℃で4時間反応・熟成して
水性分散体(X3-1)を得た。

(X3-1)100部に、カルボキシメチルセルロース(セ
ロゲンHH、第一工業製薬社製)を3部添加し、ホモジナイ
10 ザー(IKA社製)を用いて、回転数1000回転で、25℃
で10分間攪拌して分散体(X3-2)を得た。分散体(X
3-2)の粘度は3300mPa・sであった。更に、アミ
ラーゼ0.02部を添加し、25℃で3分間攪拌して分散体
(X3-3)を得た。(X3-3)の粘度は50mPa・s
15 であった。

(X3-3)103部を遠心分離し、更に水50部を加え
て遠心分離して固液分離する工程を2回繰り返した後、3
5℃で1時間乾燥して樹脂粒子(Y-3)を得た。(Y-3)
の物性値を表1に示す。

20 <実施例4>

ビーカー内に、ウレタンプレポリマー(1)140部と硬
化剤(1)5部とを混合しておき、製造例1で得られた分散
液(1)265部を添加した後、ウルトラディスパーサー(ヤ
マト科学製)を使用し、回転数9000rpmで、25℃で
25 1分間混合し水性分散体(X4-1)を得た。

(X4-1)100部に、カルボキシメチルセルロース(セ

ロゲン F-3 H、第一工業製薬社製) 1 部を添加し 25℃で 10 分間攪拌し、分散体 (X 4-2) を得た。(X 4-2) の粘度は 5600 mPa・s であった。TK ホモミキサー (特殊機化工業社製) を使用して、回転数 3000 rpm で、25℃で 10 分間攪拌を行った。

更に、セルラーゼ (セルラーゼ AP 3、天野エイザイム社製) 0.01 部を添加し 25℃で 5 分間攪拌し、分散体 (X 4-3) を得た。(X 4-3) の粘度は 20 mPa・s であった。

10 (X 4-3) 100 部を遠心分離し、更に水 40 部を加えて遠心分離して固液分離する工程を 2 回繰り返した後、35℃で 1 時間乾燥して樹脂粒子 (Y-4) を得た。(Y-4) の物性値を表 1 に示す。

< 実施例 5 >

15 実施例 1 で得られた水性分散体 (X 1-1) 100 部に、カルボキシメチルセルロース (セロゲン HH、第一工業製薬社製) 2 部を添加し、TK ホモミキサーにて回転数 2500 rpm で、25℃で 8 分間攪拌を行い、分散体 (X 5-2) を得た。(X 5-2) の粘度は 4900 mPa・s であった。

20 更に、セルラーゼ (セルクラスト、ノボザイムズジャパン製) 0.05 部を添加して 25℃で 5 分間攪拌し、(X 5-3) を得た。(X 5-3) の粘度は 40 mPa・s であった。

(X 5-3) 100 部を遠心分離し、更に水 60 部を加えて遠心分離して固液分離する工程を 2 回繰り返した後、35℃で 1 時間乾燥して樹脂粒子 (Y-5) を得た。(Y-5) の物性値を表 1 に示す。

25

< 実施例 6 >

ビーカー内に、製造例 4 で得られたポリエステル溶液 (1) を 200 部仕込んでおき、水 400 部及びドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩 5 部を添加した後、TK ホモミキサー (特殊機化製) を使用し、回転数 7000 rpm で 25℃ で 1 分間混合し、水性分散体 (X6-1) を得た。

(X6-1) 100 部に、カルボキシメチルセルロース (セロゲン HH、第一工業製薬社) 3 部を添加し、TK ホモミキサーにて回転数 5000 rpm で、25℃ で 1 分間攪拌を行い、分散体 (X6-2) を得た。(X6-2) の粘度は 6200 mPa・s であった。更に、セルラーゼ (セルラーゼ AP3、天野エイザイム社製) 0.01 部を添加して 25℃ で 3 分間攪拌し、分散体 (X6-3) を得た。(X6-3) の粘度は、20 mPa・s であった。(X6-3) を攪拌機及び温度計をセットした容器に投入し、30℃ で 2 時間脱溶剤し分散体 (X6-4) を得た。

(X6-4) 100 部を遠心分離し、更に水 50 部を加えて遠心分離して固液分離する工程を 2 回繰り返した後、36℃ で 12 時間乾燥して樹脂粒子 (Y-6) を得た。(Y-6) の物性値を表 2 に示す。

< 実施例 7 >

製造例 7 ~ 9 で得られたポリエステル (1) 682 部、ウレタンプレポリマー (2) 120 部、及び硬化剤 (2) 5.5 部を容器に入れ、TK ホモミキサー (特殊機化製) で 5000 rpm で 1 分間混合した後、容器に製造例 6 の水相 (1) 1200 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 11,

0 0 0 r p m で 1 分間混合し水性分散体 (X 7 - 1) を得た。

水性分散体 (X 7 - 1) 1 0 0 部に水 1 5 0 部を加えた後、
カルボキシメチルセルロース (セロゲン H H、第一工業製薬
社) 6 部を加え、T K ホモミキサーにて回転数 6 0 0 0 r p
5 m、2 5 °C、2 分間攪拌を行い、分散体 (X 7 - 2) を得た。

(X 7 - 2) の粘度は 5.8 0 0 m P a · s であった。更に、
セルラーゼ (セルライザー A P 3、天野エンザイム社製) 0.
0 1 5 部を添加して 2 5 °C で 3 分間攪拌し分散体 (X 7 - 3)
を得た。(X 7 - 3) の粘度は 2 0 m P a · s であった。(X

10 7 - 3) を攪拌機および温度計をセットした容器に投入し、
3 0 °C で 2 時間脱溶剤した後、4 0 °C で 4 時間熟成を行い、
分散体 (X 7 - 4) を得た。(X 7 - 4) は、体積中心粒径
5.1 3 μ m、個数中心粒径 4.6 3 μ m (マルチタイザー
III で測定) であった。(X 7 - 4) 1 0 0 部を遠心分離し、
15 更に水 5 0 部加えて固液分離する工程を 2 回繰り返した後、
4 0 °C で 2 4 時間乾燥して樹脂粒子 (Y - 7) を得た。(Y
- 7) の物性値を表 2 に示す。

< 比較例 1 >

ビーカー内にウレタンプレポリマー (1) 1 4 0 部と硬化
20 剤 (1) 5 部とを混合しておき、水 4 6 5 部及びドデシルナ
フタレンスルホン酸ナトリウム塩 3 部を添加した後、室温下、
ウルトラディスパーサー (ヤマト科学製) を使用し、回転数
9 0 0 0 r p m、2 5 °C で 2 0 分間混合して水性分散体 (H
X 1 - 1) を得た。

25 (H X 1 - 1) 1 0 0 部を遠心分離し、更に水 4 0 部を加
えて遠心分離して固液分離する工程を 2 回繰り返した後、3

5℃で1時間乾燥して樹脂粒子（HY-1）を得た。（HY-1）の物性値を表2に示す。

<比較例2>

ビーカー内にウレタンプレポリマー（1）150部、硬化
5 剤（1）6部及び酢酸エチル40部を混合しておき、分散液
（1）457部を添加した後、TKホモミキサー（特殊機化
製）を使用し、回転数12000rpm、25℃で1分間混
合して水性分散体（HX2-1）を得た。

（HX2-1）100部を遠心分離し、更に水40部を加
10 えて遠心分離して固液分離する工程を2回繰り返した後、3
5℃で1時間乾燥して樹脂粒子（HY-2）を得た。（HY
-2）の物性値を表2に示す。

表 1

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
樹脂粒子名	(Y-1)	(Y-2)	(Y-3)	(Y-4)	(Y-5)
形状係数SF-1	168	170	171	185	189
樹脂粒子の体積平均粒 径(μm)	5.9	6.0	8.9	7.3	6.4
表面平均中心線粗さ (Ra)(μm)	0.20	0.17	0.55	0.19	0.22
BET比表面積 (m ² /g)	3.2	3.0	2.3	3.5	3.9

表 2

	実 施 例		比 較 例	
	6	7	1	2
樹脂粒子名	(Y-6)	(Y-7)	(HY-1)	(HY-2)
形状係数 S F - 1	190	180	102	103
樹脂粒子の体積平均粒径 (μm)	5.8	5.1	7.4	7.1
表面平均中心線粗さ (Ra) (μm)	0.16	0.12	0.63	0.21
B E T 比表面積 (m^2 / g)	2.4	1.1	2.4	4.1

産業上の利用可能性

1. 本発明の樹脂粒子の製造方法は、樹脂粒子の形状を變形する時間を短縮でき、變形後の形状安定性に優れるという特徴を有する。また、水性媒体中での方法であるので、従来の製法に比べ、極めて安全である。

2. 本発明の製造方法により得られる樹脂粒子は、真球状ではなく（紡錘形状又は棒状であり）、表面積が極めて大きい。更に、粒径が均一である。また、粉体流動性、保存安定性に優れる。

従って、本発明の樹脂粒子は、以下のような効果を発揮する。

本発明の樹脂粒子の形状が紡錘状又は棒状（S F - 1 が 110 ~ 800）であるため、溶剤又は水性媒体の分散体になると著しいチクソトロピー性を示す。よって、塗料、コーティング剤の流動性の改良剤として有用である。

また、塗膜形成時には樹脂粒子の長径方向に揃った配列をとる。よって、塗膜形成時のフクレ現象の抑制、艶、光沢の向上効果を示す。

また、口紅、ファンデーション等の化粧品に配合した場合には、皮膚へ塗布する際に滑らかな感触を与える。

更に、トナーとして用いた場合には、クリーニングブレードでのクリーニング性が良好となる。

請 求 の 範 囲

1. 樹脂粒子（A）を含有する水性分散体（I）に増粘剤（V）が添加されて増粘した水性分散体（II）に剪断力を加える工程と、該工程の後に、水性分散体を減粘させる工程とを含むことを特徴とする樹脂粒子の製造方法。
2. 減粘工程において、減粘剤（E）を添加して水性分散体を減粘させる請求の範囲第1項記載の製造方法。
3. 減粘剤（E）が、 α -グリカナーゼ及び／又は β -グリカナーゼである請求の範囲第2項記載の製造方法。
4. 水性分散体（II）の粘度が、 $300 \sim 100000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （ 25°C ）である請求の範囲第1項記載の製造方法。
5. 減粘工程後の水性分散体の粘度が、 $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下（ 25°C ）である請求の範囲第1項記載の製造方法。
6. 増粘剤（V）が、少なくとも1種の、天然、半合成もしくは合成の水溶性高分子である請求の範囲第1項記載の製造方法。
7. 増粘剤（V）が、アクリル酸系（共）重合体の塩、ビニルエーテル系（共）重合体、及びセルロース系半合成高分子からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第6項記載の製造方法。
8. 樹脂粒子（A）が、ビニル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂及びポリエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂である請求の範囲第1項記載の製造方法。
9. 水性分散体（I）が、水性媒体中で反応性基含有プレ

ポリマー（ α ）と硬化剤（ β ）とを反応させてなる水性分散体である請求の範囲第1項記載の製造方法。

10. 反応性基含有プレポリマー（ α ）が、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基及びエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の反応性基を有してなり、かつ硬化剤（ β ）が脱離可能な化合物でブロック化されていてもよい活性水素含有化合物（ $\beta 1$ ）である請求の範囲第9項記載の製造方法。

11. 脱離可能な化合物でブロック化されていてもよい活性水素含有化合物（ $\beta 1$ ）が、ケチミン化合物及び／又は水である請求の範囲第10項記載の製造方法。

12. 請求の範囲第1～11項のいずれか記載の製造方法により得られる樹脂粒子（B）。

13. 形状係数（SF-1）が110～800である請求の範囲第12項記載の樹脂粒子（B）。

14. 塗料用添加剤、コーティング剤用添加剤、粉体塗料、化粧品用添加剤、スラッシュ成形用樹脂、電子部品製造用スプレーサー、電子測定機器の標準粒子、電子写真トナー、静電記録トナー、静電印刷トナー、またはホットメルト接着剤用である請求の範囲第13項記載の樹脂粒子（B）。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/07646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J3/12-3/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-25664 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 03 February, 1988 (03.02.88), Page 1, lower left column, lines 4 to 8 (Family: none)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 July, 2003 (22.07.03)

Date of mailing of the international search report
05 August, 2003 (05.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 0 8 J 3 / 1 2

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 0 8 J 3 / 1 2 - 3 / 1 6

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1 9 2 6 - 2 0 0 3 年

日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 3 年

日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 3 年

日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 6 3 - 2 5 6 6 4 A (東洋インキ製造株式会社) 1 9 8 8 . 0 2 . 0 3、第1頁左下欄第4-8行 (ファミリーな し)	1 - 1 4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 7 . 0 3

国際調査報告の発送日

05.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J

9 2 6 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 6